



Facultad de Ciencias
Dpto. Química-Física Aplicada C-II
Universidad Autónoma de Madrid

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas
Departamento de Corrosión y Protección
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



*“Nuevo proceso de eliminación de recubrimientos de CrN
depositados por PVD: desarrollo, caracterización, aplicación
industrial y tratamiento de los residuos generados”*

Memoria presentada por

ANA BELÉN CRISTÓBAL LÓPEZ

Dirigida por:

Dra. ANA CONDE DEL CAMPO

en la Facultad de Ciencias de la
Universidad Autónoma de Madrid para optar al grado de
DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

Madrid, 2007

Per aspera ad astra

A la memoria de Pedro López Montero

Gracias a Juan, Alfonso, Geles, Cristina, Carmen, Alfredo, Rubén, Sonia, Javi, Aurora, Tere, Bernardo, Pepe, Félix, Mariam, Math, Belén, y a todas las personas que han estado a mi lado durante el camino de mi tesis; por haber compartido conmigo las emociones de todos estos años, y haberme prestado su ayuda en todo momento. Y con especial cariño deseo expresar mi más profunda gratitud a Ana, por la inestimable dedicación, apoyo y ayuda que siempre me ha proporcionado.

A Francese, Luis, Luis Jr, Rafa, Gonzalo, Jonathan, Junia y Tom, por su valiosa colaboración en el proyecto.

A Rubén; a mis padres, a mi hermana, a mi abuela Manuela, y a todos los míos, por haberme hecho la vida tan fácil y haberme apoyado siempre en todas mis decisiones.

“Nuevo proceso de eliminación de recubrimientos de CrN depositados por PVD: desarrollo, caracterización, aplicación industrial y tratamiento de los residuos generados”

La deposición de recubrimientos resistentes a la corrosión y al desgaste mediante las técnicas de deposición en fase vapor (PVD), ha demostrado ser un proceso industrial altamente competitivo. La calidad de los recubrimientos obtenidos mediante PVD ha permitido ampliar su nicho de aplicación, especialmente en la protección de herramientas, matrices y moldes. Dado el elevado coste de estas piezas, resulta interesante volver a recubrirlas una vez terminado su ciclo de vida. Sin embargo, para ello es necesario eliminar previamente los restos del recubrimiento anterior. Hasta ahora, se empleaban métodos de eliminación del recubrimiento que tenían efectos adversos sobre la herramienta.

En el presente trabajo, se ha desarrollado un método electroquímico de eliminación de recubrimientos de nitruro de cromo, cuya sensibilidad permite detectar el punto final del decapado, la estructura del recubrimiento -distintas capas, espesor de las mismas, composición...-. Además su eliminación en tiempos relativamente cortos, confieren a esta técnica notables ventajas frente a los métodos químicos o físicos propuestos en la bibliografía. Por otra parte, el hecho de que el decapado electroquímico preserve el sustrato de acero intacto, hace posible que los recubrimientos depositados sobre la pieza decapada, presenten propiedades análogas a las exhibidas por aquellos que fueron depositados por primera vez sobre el sustrato.

Finalmente, el método desarrollado se ha completado con el diseño de un prototipo y su escalado para la aplicación industrial, asegurando también el cumplimiento de los requisitos medioambientales.

INDICE

| | |
|---|----|
| INTRODUCCION | 17 |
| SISTEMAS DE DEPOSICIÓN PVD: UNA OPCIÓN DE FUTURO | 17 |
| I. TECNOLOGÍAS DE DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR: PVD | 19 |
| I.1. Técnicas de Deposición Física basadas en la evaporación térmica. | 19 |
| I.2. Técnicas de Deposición Física basadas en la pulverización. | 23 |
| I.3. Técnicas combinadas de evaporación y pulverización | 25 |
| II. CONSIDERACIONES DE LOS PROCESOS PVD | 27 |
| II.1. Condiciones y Tipología del Substrato | 27 |
| II.2. Características del proceso de deposición de recubrimientos PVD | 30 |
| II.3. Características del recubrimiento | 33 |
| III. APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS PVD | 36 |
| III.1. Aplicaciones en Ingeniería. | 36 |
| III.2. Otras aplicaciones | 41 |
| PREPARACIÓN SUPERFICIAL: DECAPADO | 45 |
| IV. TECNOLOGÍAS DE DECAPADO | 47 |
| IV.1. Decapado mecánico | 47 |
| IV.2. Decapado químico | 49 |
| IV.3. Decapado electroquímico | 50 |
| IV.4. Decapado Láser | 51 |
| IV.5. Decapado mediante técnicas de vacío | 52 |
| DECAPADO DE RECUBRIMIENTOS DUROS DEPOSITADOS POR PVD | 54 |
| IV.6. Estado del arte de los procedimientos de decapado de capas duras | 55 |
| IV.7. Procedimientos generales de decapado usados para recubrimientos duros depositados mediante PVD. | 57 |
| OBJETIVOS | 65 |
| EXPERIMENTAL | 69 |
| I. MATERIALES | 69 |
| II. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS | 71 |
| II.1. Voltamperometría | 72 |
| II.2. Curvas potenciodinámicas | 73 |
| II.3. Impedancia electroquímica | 74 |
| III. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS | 84 |
| III.1. Microscopía óptica y electrónica | 84 |
| III.2. Difracción de RX (XRD) | 85 |
| III.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X | 85 |
| IV. ANÁLISIS DE LAS SOLUCIONES RESIDUALES | 86 |
| IV.1. Espectrofotometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplado por Inducción (ICP- MS) | 86 |
| IV.2. Cromatografía iónica | 87 |
| IV.3. Medida del potencial y pH de las soluciones | 88 |

| | |
|---|-----|
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 91 |
| CAPITULO I: Consideraciones redox del proceso de decapado químico: estudio del mecanismo de reacción | 91 |
| CAPITULO II: Aplicación de técnicas electroquímicas para la disolución de recubrimientos de CrN: Desarrollo de nuevos métodos de decapado | 101 |
| I. Decapado de recubrimientos de CrN depositados mediante haz de electrones | 103 |
| I.1. Curvas potenciodinámicas | 103 |
| I.2. Método galvanostático | 106 |
| I.3. Método potencioestático | 118 |
| I.4. Morfología de la disolución | 121 |
| I.5. Análisis XPS de la disolución de los recubrimientos de CrN | 124 |
| II. Decapado de recubrimientos de CrN depositados mediante magnetron sputtering | 137 |
| III. Decapado de recubrimientos de CrN depositados mediante arco eléctrico | 144 |
| CAPITULO III: Aplicación de técnicas electroquímicas para la disolución de recubrimientos de CrN: Búsqueda de soluciones alternativas | 151 |
| I. Desarrollo de nuevas formulaciones químicas para el electrolito | 153 |
| II. Decapado electroquímico en la solución de NaOH | 161 |
| CAPITULO IV: Caracterización de las propiedades de los recubrimientos de CrN: Comparación entre recubrimientos originales y redepositados | 167 |
| I. Caracterización del sustrato: acero de herramientas M2 | 169 |
| II. Evaluación de los recubrimientos de CrN | 172 |
| II.1. Recubrimientos depositados mediante haz de electrones | 173 |
| II.2. Recubrimientos depositados mediante arco eléctrico | 204 |
| CAPITULO V: Desarrollo de un sistema de decapado electroquímico a nivel industrial: Del laboratorio a la planta piloto | 211 |
| I. Diseño de la celda de dos electrodos | 213 |
| II. Decapado electroquímico en piezas reales | 217 |
| II.1. Decapado en discos | 219 |
| II.2. Decapado en barras | 219 |
| III. Elección del tipo de ensayo electroquímico para el decapado industrial | 222 |
| IV. Resultados del proceso de decapado en un prototipo industrial | 223 |
| V. Resultados del proceso de decapado con otros recubrimientos | 225 |
| CAPITULO VI: Eliminación de residuos: Desarrollo de un proceso de tratamiento de los baños de decapado | 227 |
| I. Determinación de la concentración y grado de oxidación de las especies de cromo en las soluciones residuales | 229 |
| II. Diseño de un procedimiento de reciclado | 231 |
| II.1. Estado del arte de la legislación en materia de vertidos al medio acuático | 231 |
| II.2. Tratamiento de soluciones | 233 |
| CONCLUSIONES | 243 |
| BIBLIOGRAFÍA | 247 |

*Nuevo proceso de eliminación de recubrimientos de CrN depositados por PVD:
desarrollo, caracterización, aplicación industrial y tratamiento de los residuos generados*

INTRODUCCIÓN



SISTEMAS DE DEPOSICIÓN PVD: UNA OPCIÓN DE FUTURO

La evolución industrial y el progreso tecnológico demandan nuevas prestaciones a los materiales^{1-2, 3-4}, minimizando los costes de producción⁵ y empleando tecnologías que cumplan con la actual legislación medioambiental⁶ -ISO 14000, y directivas europeas 94/62/EC, 2000/53/EC, 2002/95/EC-. Teniendo en cuenta que gran parte de las propiedades de los materiales dependen de su superficie, no es de extrañar que la Ingeniería de Superficies haya jugado durante los últimos años, un papel decisivo en la mejora de los materiales⁷.

La ingeniería de superficies se define como el conjunto de técnicas y/o procesos que mejoran las propiedades de la superficie de los materiales como la resistencia al desgaste, a la fatiga, a la corrosión y biocompatibilidad⁸. De acuerdo con C. Subramanian⁹, estas técnicas, pueden clasificarse en cinco grandes grupos diferenciados en: tratamientos térmicos, termoquímicos, tratamientos por plasma, implantación¹⁰ y de recubrimiento. La elección de una u otra técnica viene condicionada por las propiedades exigidas en una aplicación concreta del material.

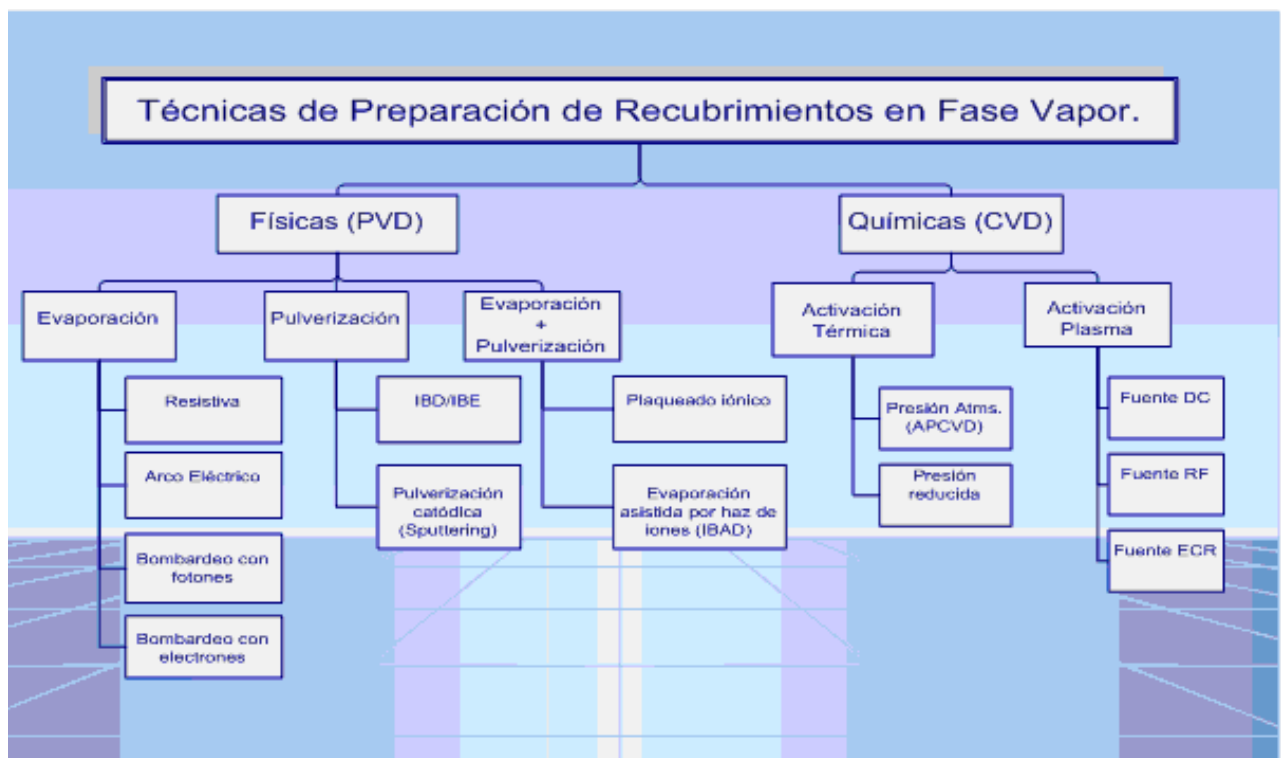


Figura 1. Esquema de las técnicas de deposición en fase vapor

Las técnicas de recubrimiento son aquellas que permiten la deposición de una capa de composición diferente a la del sustrato¹¹. Existen un gran número de técnicas para la deposición de recubrimientos, desde las más consolidadas industrialmente como la electrodeposición^{12,13,14,15}, la inmersión en caliente^{16,17,18}, y los procesos de conversión (anodizados, pavonados, fosfatados, cromatados)^{19,20,21,22,23}; a las más novedosas, que poco a poco se van implantando a nivel industrial, como son los procesos sol-gel^{24,25,26} y la deposición en fase vapor.

El auge a nivel científico e industrial, de estos últimos procesos, está motivado no sólo por las excelentes propiedades de los recubrimientos obtenidos, sino también por las fuertes regulaciones medioambientales establecidas por las Administraciones Públicas. La necesidad de cumplir estos requisitos, obliga a modificar o en su defecto reemplazar, procesos bien establecidos industrialmente, por otras tecnologías medioambientalmente más aceptables. Dentro de los nuevos procesos de recubrimiento²⁷, las técnicas de deposición en fase vapor, son las que más interés han suscitado durante los últimos treinta años²⁸, por su versatilidad y aplicabilidad.

En general -Figura 1-, los procesos de deposición en fase vapor se basan en la formación de un vapor o plasma del material que se desea depositar en la superficie del sustrato obteniéndose un recubrimiento en forma de lámina delgada²⁹. Se entiende por vapor, el estado gaseoso de la materia formado por átomos neutros, y por plasma, el estado gaseoso formado por iones confinados entre dos electrodos. El proceso se desarrolla en vacío o en atmósferas controladas para evitar su oxidación y/o contaminación³⁰. Las principales diferencias entre unas técnicas y otras, residen en el método empleado para producir dicho vapor (reacción química, calentamiento, bombardeo con partículas cargadas...), y/o en la naturaleza del precursor empleado (sólido, líquido o gas). De este modo, se pueden diferenciar dos grandes grupos de técnicas de deposición de recubrimientos en fase vapor: técnicas de deposición química -CVD en su acrónimo inglés-, donde el recubrimiento se genera a partir de la reacción química de los gases precursores^{31,32}. Y, técnicas de deposición física -PVD en su acrónimo inglés-, donde el recubrimiento se genera a partir de la evaporación y/o pulverización de un blanco sólido^{33,34,35}.

I. TECNOLOGÍAS DE DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR: PVD

La tecnología PVD consiste en la evaporación y/o ionización de un metal puro o aleación en una cámara de vacío, su reacción con el gas de aporte para obtener el compuesto deseado y su deposición sobre la pieza a recubrir.

A continuación se realiza una descripción de las diferentes técnicas PVD que actualmente se encuentran implantadas en la industria de los recubrimientos^{36,37,38,39,40}, clasificándolas en función del método empleado para la obtención del vapor del material que se desea depositar. Se clasifican en -ver Figura 1-:

- 1) técnicas de evaporación térmica,
- 2) técnicas de pulverización,
- 3) técnicas combinadas de evaporación y pulverización.

I.1. Técnicas de Deposición Física basadas en la evaporación térmica.

La evaporación térmica consiste en el calentamiento del sólido que se quiere depositar a temperaturas cercanas a su punto de fusión para alcanzar una presión de vapor suficiente como para que una fracción apreciable de átomos o moléculas de la superficie del sólido se evapore, para luego condensarse sobre la superficie a recubrir. El proceso se realiza en una cámara de vacío para evitar problemas de oxidación.

Existen varios procedimientos de evaporación térmica, como la *evaporación resistiva*, que emplea un hilo de tungsteno no conductor en forma de espiral que rodea el crisol donde está el material a evaporar; la evaporación mediante bombardeo de electrones y, la evaporación mediante arco eléctrico. Estas dos últimas, se explican más detalladamente a continuación por su importancia en la presente tesis.

1.1.1. Evaporación mediante bombardeo de electrones

El calentamiento del sólido se produce por bombardeo de electrones de alta energía generados en un cañón de electrones⁴¹ –Figura 2-. Básicamente, el cañón consiste en un filamento incandescente (cátodo) que emite electrones por emisión termoiónica. Los electrones son acelerados hacia un ánodo mediante la aplicación de una tensión. El ánodo puede ser el mismo crisol o un disco perforado situado en sus proximidades

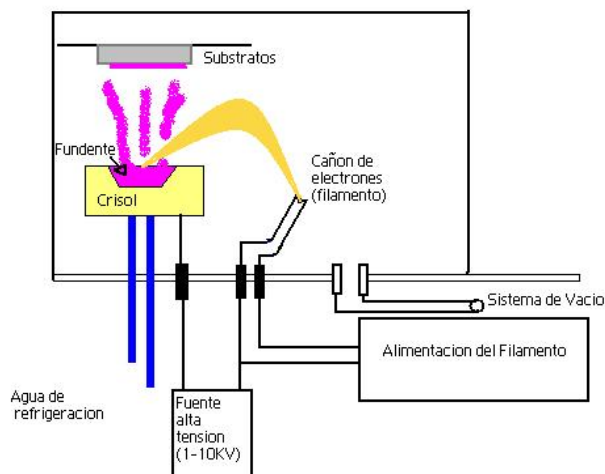


Figura 2. Esquema del procedimiento de evaporación mediante evaporación por haz de electrones

Normalmente se aplica un campo magnético para curvar la trayectoria de los electrones y dirigirlos de forma controlada hacia el crisol. Esto permite focalizar el haz de electrones tanto en un punto, como hacer un barrido de la superficie evaporando todo el material que contiene, además de evitar la contaminación del filamento.

La incidencia del haz sobre la superficie libera una alta densidad de potencia sobre el material del crisol, que permite incluso la evaporación de materiales de alto punto de fusión como el cromo. Una vez realizada la evaporación, el vapor metálico, puede reaccionar con otros gases introducidos en la cámara, para después formar el compuesto que se desea depositar.

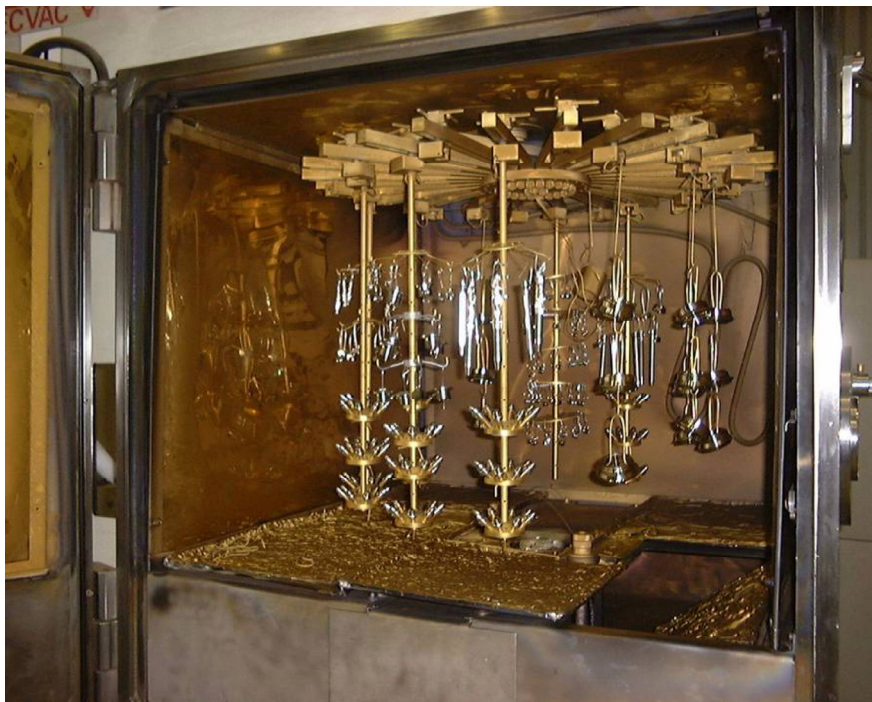


Figura 3. Imagen del interior de la cámara de un equipo de evaporación mediante bombardeo de electrones. Imagen cedida por Tecvac Ltd.

Desde un punto de vista meramente económico, la evaporación por bombardeo de electrones tiene un coste mucho mayor que la resistiva, ya que se trata de un proceso más complejo, que requiere de pasamuros especiales de alta tensión y de sofisticados equipos electrónicos de alimentación y de control del haz de electrones. Sin embargo, es el método más adecuado para materiales de alto punto de fusión. Permite además un mayor control de la temperatura del crisol y, con ello, de la velocidad de evaporación. Esto hace que su aplicación industrial sea una realidad para la deposición de recubrimientos de CrN, TiN, CrAlN, ZrN, etc... y, que existan numerosas compañías que comercializan este tipo de recubrimientos -Figura 3-.

1.1.2. Evaporación en arco eléctrico.

Esta técnica se basa en la descarga en arco entre un electrodo inerte (ánodo) y un blanco (cátodo) del material a evaporar -Figura 4-. La alta densidad de corriente que se genera en puntos determinados del cátodo lleva asociada una alta concentración de energía que es capaz de fundir y evaporar pequeñas cantidades del material en la superficie del cátodo. A diferencia de la evaporación térmica que genera átomos neutros, la evaporación por arco eléctrico produce un plasma que contiene una elevada densidad de iones. Este plasma se produce aleatoriamente en puntos localizados del cátodo y se expande rápidamente en la atmósfera de vacío. Los iones alcanzan una velocidad del orden de 10Km/s, independientemente de su masa atómica, y energías del orden de 20eV para átomos ligeros y 200eV para los pesados. Estas velocidades son, al menos, un orden de magnitud superior a las que presentan las partículas evaporadas y pulverizadas por bombardeo catódico.

El metal ionizado es acelerado en dirección a las piezas a recubrir (polarizadas negativamente) y reacciona con los gases introducidos en la cámara (nitrógeno, acetileno...) para formar distintos tipos de depósitos.

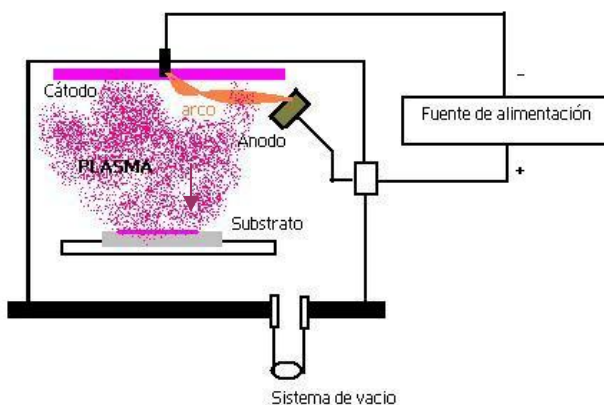


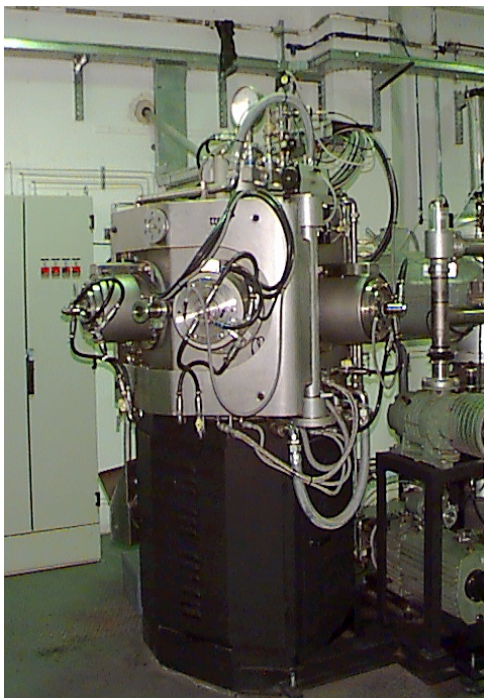
Figura 4. Esquema del procedimiento de evaporación mediante arco eléctrico.

La formación de un vapor con una alta densidad de iones, confiere a los recubrimientos depositados mediante esta técnica, unas características especiales. Por una parte, se alcanza mejor la estequiometría de los compuestos ya que el vapor producido en la

descarga por arco es mucho más reactivo que el generado por otras técnicas como la evaporación térmica o el sputtering. Por otra parte, se obtienen capas con mejores propiedades de densidad, dureza y adherencia, debido a que la alta densidad de iones contenida en el vapor, permite controlar, tanto su energía como la trayectoria de llegada hacia el sustrato.

Otra de las ventajas de la deposición por arco, es la elevada velocidad de deposición que se alcanza como consecuencia de las elevadas corrientes de descarga. Este hecho hace de esta técnica sea la herramienta idónea para el recubrimiento de piezas en serie y/o con espesores elevados.

Sin embargo, el principal inconveniente que presenta este método es que el material evaporado no está formado únicamente por iones sino también por agregados atómicos y partículas con tamaños comprendidos entre $0.1\text{-}10\mu\text{m}$, denominados genéricamente “micropartículas”, que dificultan la obtención de capas uniformes y con buena adherentes. Uno de los métodos que se emplean para filtrar esas micropartículas consiste en la aplicación de campos magnéticos, capaces de guiar los iones en trayectorias curvadas hasta alcanzar el sustrato. La ausencia de carga en las micropartículas hace que estas describan trayectorias rectas alejándose de los iones.



a) Vista general del reactor.



b) Detalle interior de la cámara

Figura 5. Equipo de PVD- Arco eléctrico disponible en las instalaciones de TTC.

Este método se emplea usualmente en la industria de recubrimientos PVD, especialmente cuando las propiedades de adherencia o dureza son críticas. Y también en aquellos casos en los que se desea obtener una estequiometría concreta del compuesto. Este tipo de recubrimientos se realiza en cámaras como las que se muestran en la Figura 5

1.2. Técnicas de Deposición Física basadas en la pulverización.

Dentro de las técnicas descritas en la Figura 1 destacan los procesos basados en la pulverización catódica o “sputtering” por su relevancia tecnológica ya que son uno de los que mayor interés han suscitado durante el desarrollo de la tecnología PVD.

La deposición física por pulverización catódica es un proceso que tiene lugar por la colisión entre las partículas aceleradas del plasma generado por ionización del gas inerte introducido en la cámara -generalmente, Ar- y los átomos del material que actúa como blanco. Como resultado de esta colisión elástica se produce un intercambio de momento y los átomos del blanco adquieren suficiente energía como para abandonar la superficie, produciendo un efecto visible de pulverización del material.

Este blanco suele ser un metal o una aleación en forma de pequeñas pastillas intercambiables conectadas al cátodo del campo eléctrico aplicado, atrayendo así las partículas del plasma cargadas positivamente. La superficie a recubrir se coloca en una posición de modo que intercepte el flujo de átomos que abandona el blanco. Por tanto, para recubrir substratos con geometrías complejas, éstos se montan en un portamuestras giratorio permitiendo que toda la superficie quede igualmente expuesta. Se obtiene así, una deposición uniforme.

Durante el desarrollo de ésta tecnología y su evolución, se han desarrollado diversos equipos de pulverización o sputtering, que han confluído en lo que hoy se conoce como la tecnología de magnetrón sputtering.

La configuración más simple es la que se denomina técnica de *Sputtering diodo*. En ella, la deposición se realiza en cámaras como la que se presenta en la Figura 6, donde se introducen los substratos a recubrir y el material blanco. A continuación, se hace vacío hasta alcanzar presiones que oscilan entre 10^{-3} y 10^{-5} Pa. Alcanzada esta presión, la cámara se llena con el gas inerte hasta alcanzar la presión de trabajo entre 0.1 y 10 Pa.

Seguidamente se aplica una diferencia de potencial comprendida entre 0.5 y 5KV entre el ánodo y el cátodo. Los iones del gas son acelerados por el campo eléctrico y chocan contra el material blanco, arrancando átomos de éste último con energías que oscilan entre 1-10eV. El gas utilizado suele ser argón, debido a que su peso atómico es suficientemente elevado como para alcanzar un momento cinético elevado durante la aceleración y; a su vez, suficientemente inerte para no interferir en la composición química del material blanco, ni en la del recubrimiento depositado.

Sin embargo, el elevado voltaje necesario para producir la descarga presenta una serie de inconvenientes. La exposición del sustrato a radiación de R-X producida durante la descarga, origina defectos y daños en la estructura de los recubrimientos. Una manera sencilla de sortear estos inconvenientes y reducir la tensión de descarga, es la utilización de un filamento incandescente para aumentar la emisión de electrones al plasma. Esta pequeña modificación dio lugar a una nueva configuración denominada *Sputtering de triodo*.

La configuración de *Sputtering de triodo* no alcanzó su plenitud hasta que a principios de los años 80, se introdujeron los campos magnéticos en los sistemas de pulverización, originándose lo que hoy se conoce como la tecnología de *Magnetron Sputtering*. La utilización de campos magnéticos permite confinar el plasma en las proximidades del cátodo además de aumentar la eficacia del bombardeo de las partículas. Además, esta configuración permite que la deposición se realice en un rango menor de temperaturas, -entre 50-250°C-, posibilitando la deposición sobre plásticos u otros materiales de bajo punto de fusión.

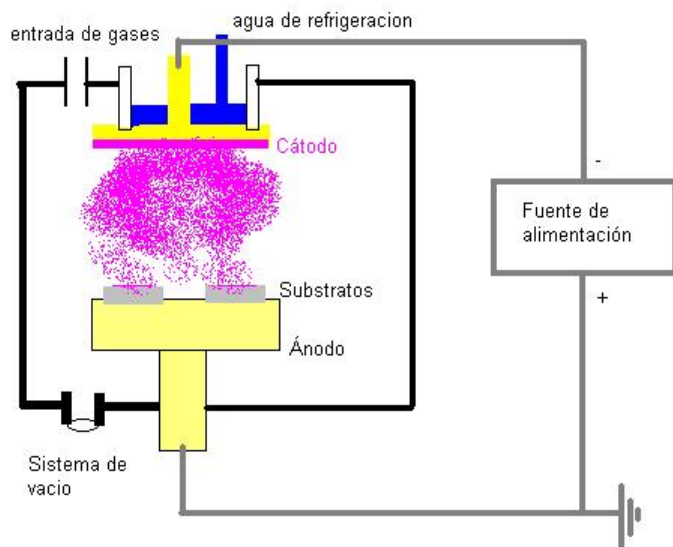


Figura 6. Esquema de un reactor de sputtering de diodo

A partir de entonces, el progresivo estudio de los efectos del campo magnético sobre el plasma, ha permitido diseñar y desarrollar diversas técnicas de *Magnetron Sputtering* que mejoran el proceso de deposición y permiten obtener recubrimientos de mayor calidad. Estas técnicas se diferencian fundamentalmente, en la disposición del campo magnético y en la geometría de los electrodos.

La energía de las partículas arrancadas desde el cátodo en el proceso de pulverización o sputtering es relativamente alta. No obstante, en muchas aplicaciones en las que se requiere la formación de capas densas y bien estructuradas, es preciso incrementar aún más la energía de llegada de los átomos arrancados al sustrato. En estos casos, se bombardea el sustrato con haces de iones de alta energía, para conseguir que la relación entre el número de iones- corriente iónica- y de átomos depositados sea próxima a uno. Ésta es la técnica denominada de evaporación más bombardeo.

Otra de las formas de conseguir recubrimientos más densos es la aplicación de un bias o voltaje negativo de polarización a los sustratos, que permite que una fracción de los iones positivos de la descarga sea acelerada contra el sustrato favoreciendo un aumento de la corriente iónica. El límite de voltaje que se puede aplicar vendrá determinado por la aparición de efectos de re-sputtering y/o de tensiones internas.

I.3. Técnicas combinadas de evaporación y pulverización

Con este nombre se designan aquellas técnicas que combinan los conceptos de deposición física por evaporación y por pulverización. De acuerdo con la Figura 1, existen dos principales tecnologías, el plaqueado iónico y la evaporación asistida por haz de iones (IBAD).

El plaqueado iónico⁴² es aquella tecnología en la cual se realiza una evaporación física convencional en forma de plasma, asistida por una descarga eléctrica entre el propio filamento de evaporación (ánodo) y el soporte de los sustratos (cátodo), introduciendo en la cámara un gas inerte, a presión reducida –Figura 7–.

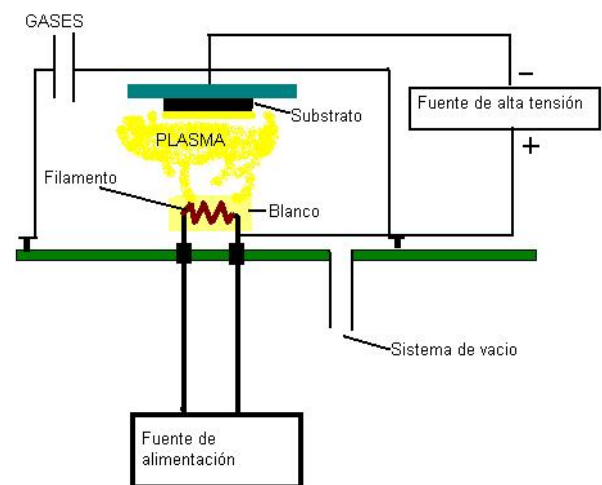


Figura 7. Esquema de un sistema de plaqueado iónico

Los iones de argón son acelerados hacia el cátodo produciendo un bombardeo sobre los sustratos durante la evaporación. De este modo se combina la evaporación térmica con la pulverización catódica. Ello se traduce en un aumento de la energía de llegada de los átomos al sustrato, debido a que parte de la energía de los iones es transferida también a los átomos del material evaporado. Este efecto conlleva una mayor difusión superficial de los átomos del material evaporado y, por tanto, la generación de capas más densas⁴³.

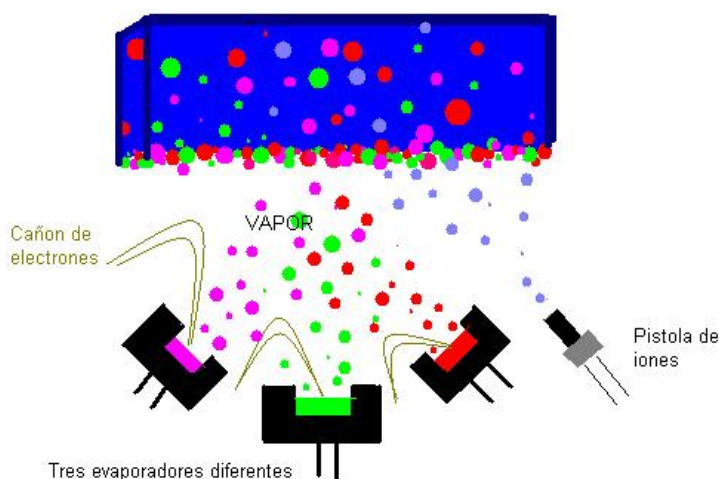


Figura 8. Esquema de un equipo PVD –IBAD para la deposición de una aleación de 3 materiales

El proceso de evaporación asistida por haz de iones (IBAD) es el más importante dentro de las técnicas existentes de deposición basadas en la combinación de técnicas de evaporación y de bombardeo⁴⁴. Consiste en la combinación de una deposición PVD convencional (evaporación o pulverización catódica), con el bombardeo del sustrato con iones procedentes de un cañón, Figura 8. En la superficie del sustrato, interaccionan los átomos evaporados y los iones procedentes del cañón, produciéndose un choque elástico entre el ión y el átomo que aumenta la energía de llegada del átomo a la superficie mejorando la calidad de los recubrimientos. Una de las ventajas de esta técnica es su capacidad para depositar recubrimientos de materiales difícilmente ionizables y, por lo tanto acelerables. El control de la velocidad y la dirección de los iones del cañón permiten modificar fácilmente las características de los recubrimientos.

II. CONSIDERACIONES DE LOS PROCESOS PVD

Uno de los mayores éxitos de la técnica PVD, es su capacidad para obtener recubrimientos con propiedades diferentes cubriendo un amplio espectro de aplicaciones industriales. De manera que se puede decir, que la deposición física en fase vapor permite la deposición de recubrimientos con propiedades diseñadas a la medida. Sin embargo, para la obtención de un buen recubrimiento es necesario considerar distintos factores⁴⁵⁻⁴⁶ como: el tipo y la condición superficial del sustrato, las características del proceso de deposición y las propiedades del propio recubrimiento.

A continuación se describen la influencia de cada uno de estos factores:

II.1. Condiciones y Tipología del Substrato

La selección y la preparación de los sustratos sobre los que se va a depositar el recubrimiento se considera una de las etapas críticas para asegurar el éxito de la deposición. Por un lado, la elección adecuada del mismo es fundamental para que el recubrimiento elegido posea las propiedades deseadas. Por otro, el estado superficial del sustrato es determinante en la adherencia del recubrimiento.

La elección del sustrato viene normalmente supeditada por las aplicaciones de la pieza o útil que se va a recubrir. Todos los materiales, sea cual sea su naturaleza –metálica, cerámica, orgánica-, pueden ser recubiertos mediante la tecnología de PVD. Sin embargo, la temperatura del proceso de deposición, será un factor a tener en cuenta, dependiendo del sustrato que se vaya a recubrir. Normalmente, durante el proceso de recubrimiento por PVD se suelen alcanzar temperaturas del orden de los 400°C-500°C. Ello hace posible la deposición de los recubrimientos en piezas de acero de herramientas, metal duro o acero inoxidable totalmente acabadas sin que sea necesaria la realización de tratamientos térmicos y/o rectificadores posteriores, ya que durante el proceso no se producen deformaciones ni cambios en la microestructura del material base. Sin embargo, estas temperaturas no son adecuadas para otro tipo de sustratos como por ejemplo, las aleaciones de aluminio⁴⁷. En estos casos se recomienda utilizar la técnica de magnetron sputtering, ya que, de todas las disponibles industrialmente, es la que permite trabajar a menores temperaturas, y por lo tanto, preservar la microestructura y las propiedades mecánicas de la aleación.

Debido a la probada influencia que la temperatura del proceso tiene en las propiedades de los materiales a recubrir, es recomendable tener en cuenta algunas consideraciones relativas a la

temperatura antes de la deposición, como la sensibilización térmica, la capacidad de oxidación del material que va recubrirse, temperatura de fusión del material, etc...

Además de la temperatura a la que se realiza la deposición, la dureza del sustrato es otro factor que va a determinar la calidad y las propiedades de la pieza final. En este sentido se pueden distinguir dos situaciones

- Dureza del recubrimiento < Dureza del sustrato. Los recubrimientos blandos depositados sobre sustratos duros han demostrado ser beneficiosos para reducir el coeficiente de fricción del material base⁴⁸. Algunos de los recubrimientos blandos que más se suelen depositar mediante técnicas PVD son los poliméricos como el PTFE, que proporcionan una alta resistencia al desgaste y a la corrosión, además de ser autolubrificantes; compuestos laminares como los sulfuros, seleniuros o grafito; y metales blandos como Pb, Pt, Ag, o Ni.

- Dureza del recubrimiento > Dureza del sustrato. Los recubrimientos duros aplicados sobre sustratos más blandos, son beneficiosos puesto que permiten reducir la tasa de desgaste de forma notable⁴⁹. Estos sistemas se desarrollaron en la década de los 70-80 y se emplean en la actualidad en la fabricación de herramientas de corte, rodamientos, juntas, matricería, etc...

Estos recubrimientos son ampliamente utilizados por su buena resistencia al desgaste y por su elevada dureza. Sin embargo, la elevada fragilidad que poseen exige un mínimo de dureza en el sustrato sobre el que se deposita, de modo que el recubrimiento pueda transmitir los esfuerzos al sustrato sin romperse. En caso de que el sustrato no tenga la dureza mínima exigida para actuar de soporte, será necesaria la aplicación de tratamientos para elevar la dureza del mismo. Algunos de estos procesos son por ejemplo el granallado que está especialmente indicado en sustratos que no puedan alcanzar el nivel mínimo de dureza requerido mediante tratamientos térmicos. Otra forma de aumentar la dureza del sustrato, es la nitruración. Este proceso se realiza antes de la deposición manera externa, o en la misma cámara PVD⁵⁰. A estos recubrimientos PVD depositados sobre sustratos nitrurados se les denomina sistemas duplex⁵¹.

Por tanto las características intrínsecas del sustrato poseen suma importancia cuando se considera el recubrimiento de los mismos mediante cualquier sistema PVD. Sin embargo junto a

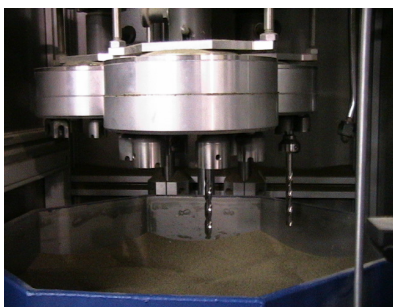
ellos, se deben considerar también los procesos de preparación superficial a los que se va a someter el sustrato previo a su recubrimiento.

La preparación superficial es la etapa durante la cual la superficie se adecua para ser recubierta. Normalmente se trata de un proceso que se realiza en dos etapas. La primera, consiste en un desbastado y pulido y, la segunda, consiste en una limpieza para eliminar todos los contaminantes presentes en la superficie.

La razón por la cual es necesaria esta preparación superficial se deriva del poco espesor de los recubrimientos a depositar. En general, los recubrimientos depositados mediante PVD poseen espesores inferiores a los 10 μ m, de modo que cualquier defecto o inhomogeneidad existente en la superficie del sustrato será reproducido por el recubrimiento pudiendo originar, entre otros, problemas de adherencia⁵²⁻⁵³. Por ejemplo, en recubrimientos duros tipo CrN o TiN la presencia de inhomogeneidades o de una elevada rugosidad resulta crítica debido a la elevada fragilidad de estas capas⁵⁴. Las pequeñas inhomogeneidades o defectos del sustrato, actúan como puntos de acumulación de tensiones difícilmente dispersables por los recubrimientos. Estas zonas estarán sometidas a mayores esfuerzos, de modo que acaban por convertirse en los puntos de nucleación de grietas del recubrimiento⁵⁵.

Los procesos de desbastado y pulido –Figura 9- de los sustratos, previos a la deposición, son por tanto muy importantes ya que aseguran la deposición de recubrimientos libres de defectos y con una menor rugosidad.

Como ya se ha mencionado, una vez finalizada la etapa de preparación superficial se pasa a la etapa de limpieza. La importancia de esta segunda etapa radica en la necesidad de obtener una buena adherencia del recubrimiento sobre la superficie del sustrato, que se vería obstaculizada por la presencia de contaminantes sobre ésta.



a) Dispositivo de pulido mecánico.



b) Estado superficial de la pieza previo a la deposición.
(Pulido a espejo).

Figura 9. Dispositivo y resultado de pulido

Los procedimientos de limpieza más habituales empleados en la industria PVD, se suelen realizar en dos etapas.

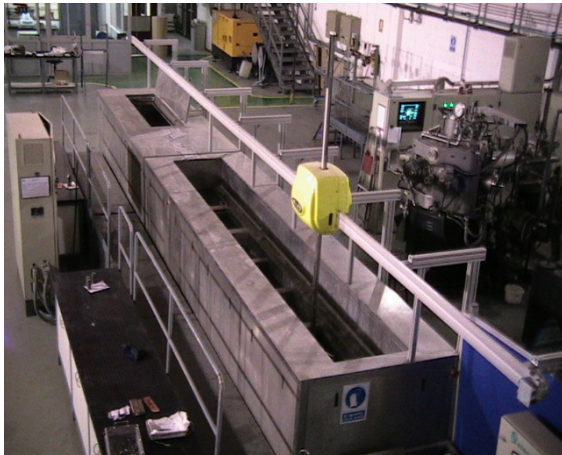


Figura 10. Línea externa de limpieza previa a la deposición PVD.

La primera, está constituida por una serie de baños que eliminan la contaminación más basta, seguida de una segunda etapa diseñada para eliminar contaminantes más concretos como sales o grasas, Figura 10. La primera etapa de limpieza se debe realizar en una atmósfera controlada para evitar la contaminación de la muestra después la extracción de cada baño⁵⁶.

La segunda etapa, se lleva a cabo dentro del propio equipo PVD, y durante ella se elimina la contaminación residual con un plasma de argón⁵⁷⁻⁵⁸.

II.2. Características del proceso de deposición de recubrimientos PVD

Como se ha explicado en el apartado anterior, las propiedades de los recubrimientos depositados mediante PVD van a depender, en parte, de la naturaleza del sustrato y de su preparación superficial. Sin embargo también dependen, en gran medida, de las características del propio proceso de deposición. En este sentido, según sea el tipo de deposición empleado se pueden obtener recubrimientos cristalinos o amorfos, porosos o densos, etc... De ahí que, cuando se realiza la elección del recubrimiento que se quiere depositar, además de las inherentes propiedades mecánicas y químicas del mismo, se ha de tener en cuenta también la microestructura⁵⁹ que se va a obtener en las condiciones de deposición utilizadas.

Un claro ejemplo de la influencia de las condiciones de deposición en las propiedades de los recubrimientos lo encontramos en el nitruro de titanio (TiN). Este compuesto presenta una baja inercia química, que en principio, hace que sea un excelente candidato como recubrimiento protector frente a la corrosión. Sin embargo, unas condiciones de deposición poco adecuadas promueven la deposición de un recubrimiento con una estructura columnar, que favorece la

penetración del medio agresivo hacia el sustrato, disminuyendo notablemente su resistencia a la corrosión⁶⁰.

Los parámetros que influyen en la deposición van a depender de cada equipo en particular. Pero, de modo general, los modelos de crecimiento descritos por Mouchan-Demichishin, Thornton y Messier, permiten definir, a priori, la estructura de un recubrimiento^{45,61}.

Los modelos de crecimiento del recubrimiento -Figura 11- fueron inicialmente desarrollados por Mouchan y Demchishin en 1969, posteriormente adaptados por Thornton en 1974⁶² para equipos de pulverización catódica. Messier⁶³ modificó el modelo en 1984 para introducir los efectos de conglomeración de defectos en el sustrato y, recientemente, éste ha sido mejorado por Nelly&Arnell^{64,65}. De todos los modelos se establece que la microestructura de los recubrimientos depositados por PVD está determinada por: la rugosidad de la superficie del sustrato, las condiciones de deposición -flujo y la energía de los iones- y la movilidad de los átomos en la superficie.

Uno de los modelos más sencillos que permite explicar la influencia de la presión y la temperatura en la deposición por PVD, fue el establecido por Thornton^{62,66,67}. Este autor, basándose en los trabajos previos desarrollados por Demchishin, puso de manifiesto la influencia de la presión del gas y la relación entre temperatura del sustrato (T) y la de fusión del material a depositar (T_m), en la morfología de la capa obtenida.

En principio, estudiando la influencia de la variable (T/T_m) en el proceso de deposición, se pueden distinguir diferentes zonas de temperaturas en el crecimiento de capas continuas y una zona de transición, que es introducida concretamente por Thornton para explicar el crecimiento mediante la técnica de sputtering -Figura 11b-.

La primera zona -Zona 1- se obtiene cuando la relación $T/T_m < 0.1$, y se caracteriza por una temperatura de deposición muy baja, de modo, que los ad-átomos tienen muy poca energía de modo que cuando llegan al sustrato no pueden presentar movilidad superficial. Debido a esto, los fenómenos de crecimiento de grano y coalescencia están prácticamente inhibidos. Además se producen efectos de sombra ya que los puntos más elevados de la superficie impiden la llegada de los ad-átomos a zonas situadas detrás de ellos. Como consecuencia, se generan estructuras alargadas e intercomunicadas, resultado de los puntos de nucleación que crecen según la dirección de llegada de los átomos.

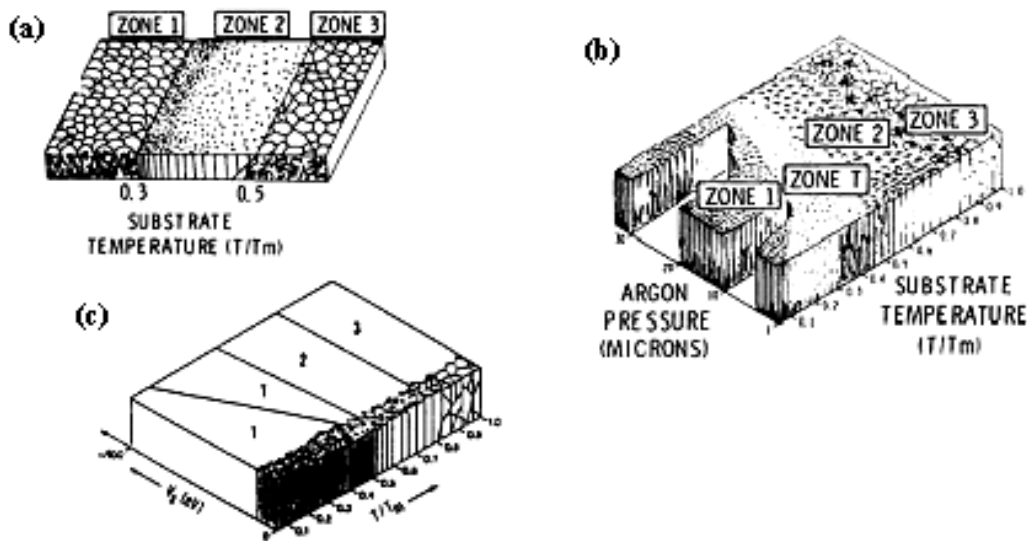


Figura 11. Esquema de la morfología de los recubrimientos según (a) Mouchan y Demchishin (b) Thornton y (c) Messier

Si no hay rugosidad y los átomos llegan perpendicularmente a la superficie, en la región situada entre $0.1 < T/T_m < 0.3$, se produce una cierta difusión superficial. De este modo, la película crece inicialmente con una estructura de granos muy pequeños resultado de la densidad inicial de núcleos. A continuación, y debido a la difusión superficial, se produce la migración de los ad-átomos entre granos vecinos, de manera que los cristales con energía superficial más baja incorporan más material y crecen sobre cristales vecinos. Esto provoca una morfología característica de los cristales cercanos a la superficie en forma de V, alargándose con el aumento de espesor. Como resultado, se obtiene una densa red de cristales columnares.

Si la relación de temperaturas se mantiene entre $0.3 < T/T_m < 0.5$ el crecimiento está determinado por la migración de los ad-átomos a las zonas intergranulares, creciendo a partir de los granos generados inicialmente. La estructura es columnar, densa y está formada por granos microcristalinos, cuyo tamaño aumenta con la relación T/T_m .

Finalmente, en la zona de alta temperatura $T/T_m > 0.5$, son los fenómenos de difusión interna y de recristalización los que controlan la estructura del recubrimiento, deteniendo el crecimiento de los cristales y generando puntos de nucleación secundarios. Por ello, para temperaturas relativamente bajas se mantiene la estructura columnar y para temperaturas altas presenta una estructura con granos equiaxiales.

La diferencia entre el modelo de crecimiento de Thornton⁶⁷ respecto a trabajos anteriores, es la incorporación de la presión de sputtering. Este parámetro tiene en cuenta la interacción de los átomos con el gas de la descarga. Dicha interacción, reduce la energía de llegada de los átomos a la superficie y por lo tanto, a una temperatura dada, la morfología es diferente dependiendo de la presión de argón en la cámara.

II.3. Características del recubrimiento

Finalmente en la elección del recubrimiento se ha de considerar que, desde un punto de vista físico-químico, las propiedades están también determinadas por su composición química y tipo de enlace¹ así como por la arquitectura de recubrimiento. Estos dos factores van a determinar de manera crítica la funcionalidad del recubrimiento.

Desde el punto de vista físico-químico las propiedades del recubrimiento están determinadas por su composición química y el tipo de enlace que posee. Atendiendo a este criterio los recubrimientos PVD se pueden clasificar en:

- **materiales con enlace tipo metálico**, donde se engloban un amplio conjunto de nitruros, boruros y carburos. La estructura cristalina se halla formada por una red de cationes con radio iónico elevado intercalados con aniones de pequeño tamaño, debido a lo cual se les puede conocer como compuestos intersticiales. Debido al elevado radio iónico de los cationes metálicos, se produce un cierto solapamiento entre los orbitales atómicos, por lo que el enlace atómico es una mezcla de iónico-covalente-metálico, confiriendo al material características propias de los metales (alta conductividad eléctrica y brillo metálico), pero por otro lado tienen una alta dureza y estabilidad química a temperatura ambiente típica de materiales cerámicos.

- **materiales con enlace iónico**, son fundamentalmente óxidos como la alumina, zircona, dióxido de silicio, etc. Su estructura cristalina está formada por una red de aniones de radio iónico elevado, con intercalación de cationes de menor tamaño. Estos materiales se caracterizan por su alta dureza y baja conductividad térmica. Pero, sobre todo, una elevada estabilidad química, incluso a alta temperatura. Esta es la característica que hace de estos materiales, los candidatos idóneos como recubrimientos resistentes a la oxidación.

-materiales con enlace covalente, son aquellos que están formados por elementos de peso atómico bajo, como C tipo diamante, BN, SiC y AlN. Presentan una elevada dureza y una excelente estabilidad química. Normalmente la adherencia sobre los sustratos es crítica dada a la poca tendencia que tienen para reaccionar con otros materiales. Quizás uno de los compuestos que más interés ha despertado durante los últimos años es lo que se conoce como carbono tipo diamante o DLC-Diamond Like Carbon-. Se trata de una estructura de carbono amorfo con una hibridación $sp^2 + sp^3$, lo que le confiere una dureza y resistencia al rayado similar a la del diamante pero con una conductividad eléctrica propia del grafito.

Además del tipo de enlace entre los átomos constituyentes del recubrimiento, sus propiedades van a estar determinadas también por la arquitectura del recubrimiento depositado. Uno de los errores más habituales en la deposición de recubrimientos, es considerar que su funcionalidad viene marcada únicamente por las características intrínsecas del material depositado. Sin embargo, en las condiciones de servicio influyen muchos aspectos: las características del sustrato, del recubrimiento, de la intercara entre el recubrimiento y el sustrato, y la superficie del recubrimiento. Obviando las características propias del sustrato, parece evidente que en muchas ocasiones es difícil que un único material cumpla todas las propiedades exigidas a la intercara, al recubrimiento y a la superficie. Por eso, para superar este inconveniente, se han desarrollado distintas tipologías de recubrimiento con estructuras más o menos complejas que permiten optimizar las propiedades del conjunto.

Atendiendo a estos diseños, se pueden distinguir tres tipos de arquitecturas de recubrimiento:

- **capas gradiente**: se trata de recubrimientos cuya composición varía desde la intercara hasta la superficie, consiguiendo propiedades específicas en cada parte del recubrimiento. Una buena adherencia en la intercara^{68,69}; un bulk donde el material presente las propiedades específicas del recubrimiento; y una superficie con una elevada estabilidad química -Figura 12a-. Se ha demostrado que, generalmente, la deposición de recubrimientos con gradientes de composición ofrecen mejores propiedades tribológicas⁷⁰. Un ejemplo es el del sistema Ti/TiN/TiCN/C. El titanio, al igual que otros metales -sobre todo los de transición-, tiene muy buenas propiedades de adherencia con sustratos muy diferentes. El TiN, a su vez, presenta buena compatibilidad con el titanio y además, posee una elevada dureza y buena estabilidad química, aunque su coeficiente de rozamiento

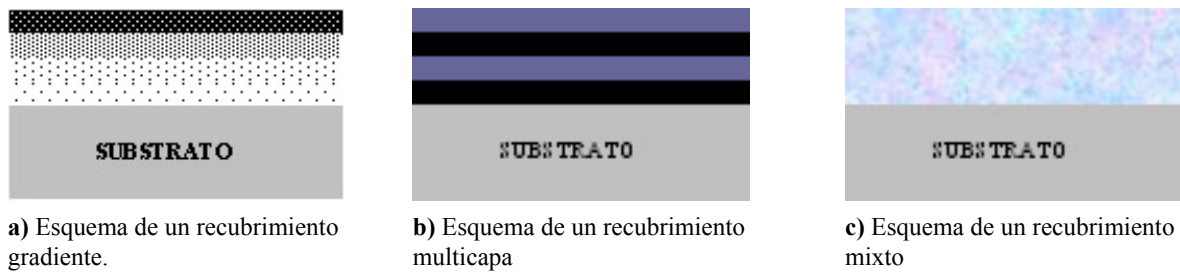


Figura 12. Arquitecturas de recubrimiento

suele ser elevado. Por ello, se suele incluir una capa de TiCN, que también ofrece una elevada dureza pero con un menor coeficiente de rozamiento. Y, finalmente, disminuyendo la cantidad de titanio y nitrógeno, se deposita la capa más externa de carbono puro con propiedades autolubricantes.

-multicapas: Las multicapas se forman por el apilamiento de capas alternadas de dos materiales, con propiedades diferentes y normalmente con intercaras abruptas -Figura 12b-. El aumento de intercaras paralelas a la superficie, es interesante desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas, ya que actúan como barreras deteniendo la propagación de grietas y aumenta la tenacidad del conjunto. Además, este tipo de estructuras proporcionan una mejor resistencia a la corrosión obstaculizando la entrada de los agentes corrosivos hacia el sustrato.

-capas mixtas: son aquellas formadas por soluciones sólidas de dos materiales, en las proporciones necesarias para exceder los límites de solubilidad y formar estructuras metaestables, mejorando así las propiedades mecánicas -Figura 12c-. Algunos ejemplos de estos materiales los encontramos en el TiAlN o el CrAlN, que combinan las propiedades de buena adherencia de los compuestos metálicos como CrN o TiN con la dureza de los compuestos covalentes como el AlN.

III. APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS PVD

Uno de los mayores éxitos de la tecnología PVD es su capacidad para obtener recubrimientos con una amplia variedad de propiedades⁷¹ que cubren un extenso rango de aplicaciones industriales: herramientas de corte^{72,73} y útiles de conformado^{74,75} -Figura 13-, aplicaciones en la industria aeronáutica^{76,77,78,79} y del automóvil^{80,81}, aplicaciones decorativas^{82,83}, recubrimientos biocompatibles⁸⁴, etc... En un principio los recubrimientos binarios de TiN y posteriormente los de CrN, coparon la mayor parte de la cuota de mercado debido su alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción, alta dureza y buena resistencia a la oxidación. Sin embargo, en la actualidad, la investigación y el desarrollo de las denominadas capas



Figura 13. Brocas con diferentes recubrimientos PVD.

duras, se centran en la mejora de propiedades específicas para aplicaciones concretas, con el fin de obtener combinaciones de propiedades más adecuadas para las condiciones de trabajo⁸⁵. En este contexto se enmarcan los nuevos recubrimientos como el CrAlN^{86,87}, especialmente diseñados para mejorar el comportamiento a altas temperaturas; la obtención de recubrimientos de muy alta dureza y bajo coeficiente de rozamiento como el DLC⁸⁸, la deposición de sistemas multicapa que proporcionan mejoras frente a la corrosión^{89,90,91}, o la incorporación de capas de anclaje que aportan una mayor adherencia del recubrimiento al sustrato^{92,93}.

III.1. Aplicaciones en Ingeniería.

Prácticamente todos los metales de transición pueden ser depositados mediante las diversas técnicas que se engloban dentro de lo que se conoce como deposición física en fase vapor. Los recubrimientos más utilizados por el sector industrial son los denominados recubrimientos duros⁹⁴ -Figura 14-, debido a que combinan excelentes propiedades mecánicas, de resistencia al desgaste y a la corrosión. En la Tabla 1, se recogen las características y aplicaciones de los recubrimientos PVD más utilizados en ingeniería.

Tabla 1. Recubrimientos más habituales utilizados en las aplicaciones de ingeniería.

| Recubrimiento | Dureza (HV) | Tp oxidación (°C) | Aplicaciones |
|------------------------------------|-------------|-------------------|---|
| TiN | 2000-2500 | 400 | -Herramientas de corte de acero rápido y metal duro en general. -Machos de roscar y laminar, fresas madre, placas de metal duro. -Matrices de corte fino, matrices de embutición y conformado, moldes de inyección de plástico, camisas de inyección. Especialmente indicado para mecanizar materiales blandos que producen microsoldaduras y gripaje de la herramienta. |
| TiCN | 3000-3200 | 300 | -Mecanizado de materiales duros, aceros bonificados. Debe utilizarse con buena lubricación -Mecanizado general de materiales muy abrasivos |
| TiAlN | 3500-3800 | 800 | Dados los elevados valores de dureza y temperatura de oxidación, su principal aplicación es el mecanizado de alta velocidad en seco. |
| CrN | 2000-2500 | 700 | -Herramientas de corte para aluminio, titanio y aceros inoxidables austeníticos. -Matrices de conformado y embutición. -Moldes e insertos para fundición de aleaciones ligeras. Moldes de inyección de plásticos. -Punzones para aleaciones de cobre y aceros inoxidables. |
| Cr₃C₂ | 2100 | 800 | La combinación de cromo y carbono permiten conjugar propiedades de dureza y fricción para obtener buenos resultados en aplicaciones donde la resistencia a la erosión y a la microsoldadura son los factores de desgaste. -Machos de roscar, moldes de aleaciones ligeras, piezas sometidas a desgaste abrasivo y temperaturas elevadas. |
| CrAlN | 3000-3800 | 900-1100 | La incorporación de Al a los recubrimientos convencionales de CrN conlleva unas mejoras substanciales en la dureza del recubrimiento y su temperatura de oxidación, de modo que su uso está recomendado como alternativa al TiAlN en aplicaciones de mecanizado a alta velocidad en seco donde la temperatura de oxidación es el factor a controlar para asegurar un buen rendimiento.. |
| ZrN | 2800 | 550 | Excelente resistencia a la erosión con coeficientes de desgaste inferiores al TiN y TiCN trabajando materiales no férricos. -Operaciones de mecanizado, corte y punzonado -Instrumentos médicos, implantes quirúrgicos y odontológicos |
| Mo₃C₂ | 650-700 | 500 | A pesar del bajo valor de dureza de la capa consigue una elevada resistencia al desgaste abrasivo y adhesivo. Autolubrificante. Recomendado en piezas sometidas a alta fricción. |
| WS₂ | 650 | 350 | La principal característica de este recubrimiento es su bajo coeficiente de fricción y su uso como autolubrificante en seco. -Moldes de inyección de plástico y moldes de conformado -Rodamientos y cajas de cambio en el sector del automóvil. |
| DLC | 4500 | 300 ⁹⁵ | Su elevada dureza y bajo coeficiente de fricción son las propiedades que se buscan en sus aplicaciones industriales. |

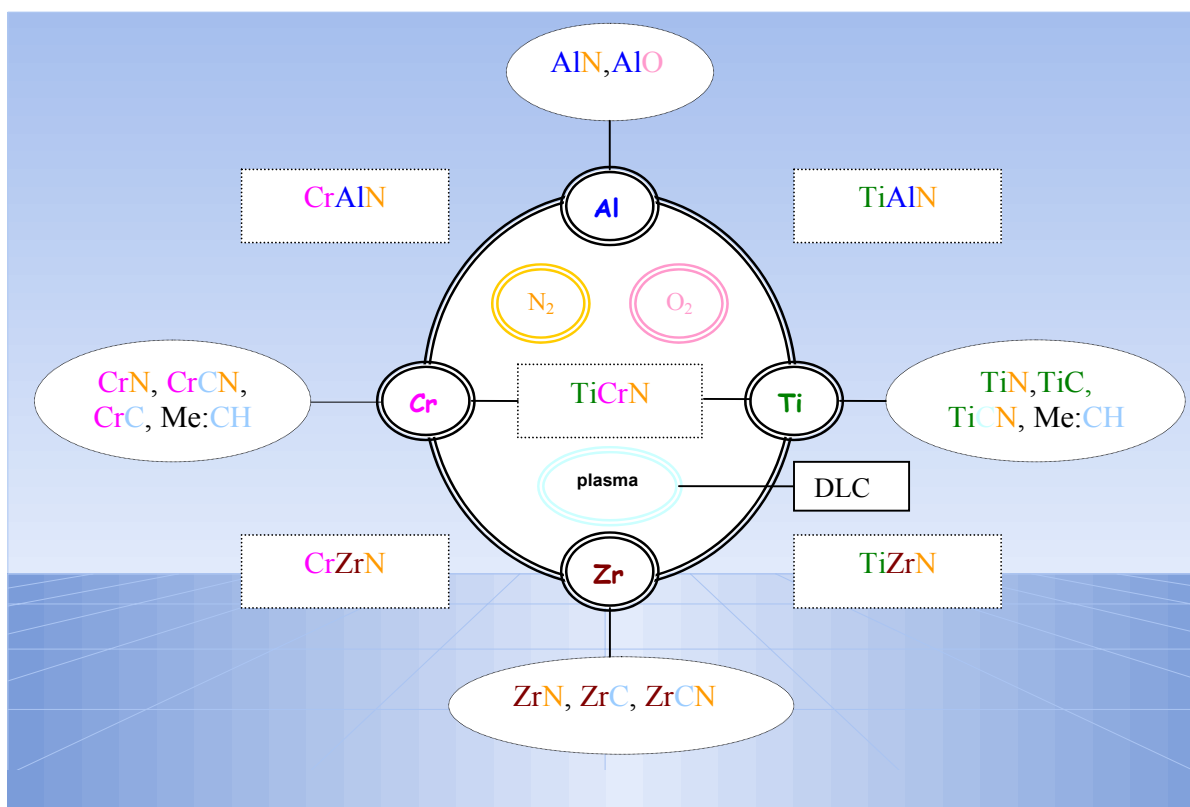


Figura 14. Esquema de los principales recubrimientos utilizados en el sector de la protección superficial.

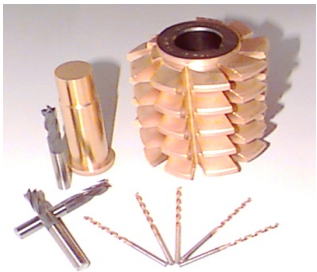
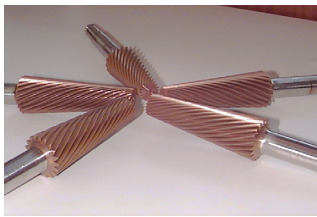
Dentro de las aplicaciones en ingeniería, merece la pena destacar la aplicación de los recubrimientos depositados por PVD en el sector de las herramientas de corte y conformado, por la relevancia que han alcanzado durante los últimos años.

Las operaciones de corte de los distintos materiales continúa siendo el proceso de conformado más utilizado en la producción de componentes en ingeniería. Pese a que otros procesos de manufactura están emergiendo de forma continuada⁹⁶- láser, corte con agua, etc.- no se espera que en los próximos años estos nuevos procedimientos, puedan sustituir a las técnicas avanzadas de corte que se emplean en la actualidad⁹⁷.

A pesar de que el coste de un componente de corte suele ser generalmente bajo, su utilización en las condiciones adecuadas repercute notablemente en la productividad y en los costes de fabricación⁷⁴. Por ejemplo, los fenómenos de desgaste que sufre una herramienta determinan la velocidad de trabajo de la misma⁷². Y cuando falla, es preciso reemplazarla o reafilarse, lo que origina tiempos de parada que son bastante costosos. Por ello, su recubrimiento con sistemas que

permitan mejorar la eficiencia de los procesos de corte y alargar la vida útil de la herramienta, se han hecho cada vez más necesarios.

Las principales demandas exigidas a los recubrimientos que van a ser utilizados en operaciones de corte son: una buena adherencia a la herramienta de corte, pero baja respecto a la pieza de trabajo; tenacidad, buena resistencia a la abrasión y finalmente, elevada estabilidad química incluso a temperaturas elevadas⁹⁸.



Los recubrimientos duros depositados mediante PVD poseen una elevada dureza, presentan una buena adherencia y se caracterizan por sus excelentes propiedades mecánicas⁷³⁻⁹⁹. Estas características son las que han llevado a que su aplicación como recubrimientos para herramientas de corte, sea actualmente el mejor ejemplo de éxito comercial alcanzado por los recubrimientos depositados por PVD¹⁰⁰⁻¹⁰¹.

La principal ventaja de la utilización de recubrimientos duros en herramientas de corte se deriva, sobre todo, de la disminución de la fricción. Esto permite la aplicación de una fuerza menor durante el corte y operar a temperaturas de trabajo más bajas¹⁰². Además requiere menores cantidades de lubricante, y permite el empleo de lubricantes más ecológicos¹⁰³⁻¹⁰⁴.

Por último, la adherencia de la herramienta a la pieza es menor y los fenómenos de desgaste son menos severos¹⁰⁵⁻¹⁰⁶.

Los beneficios derivados de la utilización de herramientas recubiertas con CrN son: el incremento de su vida en servicio³⁵, se duplica la velocidad de trabajo y se reduce hasta en un 85% la cantidad de lubricante necesario para el correcto funcionamiento de la herramienta¹⁰⁷. También se han descrito importantes



Figura 15. Matriz de conformado recubierta con nitruro de cromo

mejoras para herramientas de corte recubiertas por TiN¹⁰⁸ o CrAlN

Aunque principalmente dentro del sector de las herramientas y utillaje, la mayor cuota de mercado de las aplicaciones de recubrimientos PVD la presentan las herramientas de corte, también existe una fuerte demanda de estas capas, por parte del sector industrial que emplea utillajes que requieren de una elevada resistencia al desgaste. Algunos ejemplos lo constituyen las matrices de conformado⁷⁵-Figura 15-, matrices de inyección de plásticos¹⁰⁹⁻¹¹⁰, moldes de extrusión¹¹¹, partes de los actuadores de bombas electro hidrostáticas¹¹², etc...

La siguiente aplicación que se cita da una idea de la versatilidad de los recubrimientos duros en otros sectores que no son los comúnmente considerados cuando se habla de herramientas de corte. Las herramientas de corte modificadas con DLC operaciones de cornea son ya, una alternativa al láser de éxcimero¹¹³. Esta aplicación –Figura 16-, requiere de herramientas con un filo preciso y que no se vea modificado por los fenómenos de desgaste. La deposición de recubrimientos nanométricos de DLC en los filos, mantienen la estabilidad dimensional, aumentando la precisión del corte y la vida útil de la herramienta.



Figura 16. Imagen de las herramientas de corte médicas en las que se ha ensayado el uso del DLC

Otro de los sectores dónde la tecnología de recubrimientos PVD se está explotando con fuerza es el aeronáutico. La industria aeronáutica demanda de aviones más ligeros, que requieran de un menor mantenimiento y que sean medioambientalmente aceptables. La utilización de recubrimientos PVD, tiene como objetivo fundamental aumentar la vida en servicio de los componentes reduciendo los costes de mantenimiento y disminuyendo la necesidad de sustitución de piezas. En este sector los recubrimientos PVD se emplean en componentes sometidos a altas temperaturas de trabajo, en donde la capa depositada actúa como barrera térmica¹¹⁴; y, en aplicaciones en donde los componentes están sometidos a condiciones de desgaste severas⁷⁴⁻¹¹⁵.

Algunos de los componentes aeronáuticos donde se pueden encontrar recubrimientos PVD son muy concretos y dependen de cada fabricante. En este sentido se puede mencionar el trabajo desarrollado por parte de la compañía APPH, en la utilización del PVD en el timón de profundidad, con excelentes resultados que duplican su vida media, gracias a la deposición de un recubrimiento de TiN con un espesor de 3µm¹¹⁶.

Los recubrimientos de WC/C se emplean en los pistones de freno de acero inoxidable, los cuales están sometidos a severas condiciones de desgaste por el rozamiento experimentado contra juntas plásticas o metálicas. Finalmente, merece la pena mencionar la utilización de recubrimientos de CrN o TiN, en las válvulas del sistema de climatización del avión, que regulan la presión, temperatura, el flujo y la humedad del aire de la cabina¹¹⁷.

Al igual que en la industria aeronáutica, aquellos desarrollos que marcan un avance tecnológico significativo en Ingeniería de Superficie, tienen también su repercusión en el sector de la automoción. En este sector industrial quizás el recubrimiento PVD más conocido es el TiN debido a su utilización en los coches de Fórmula 1. Su alta dureza y bajo coeficiente de fricción, que previene del fallo prematuro en los componentes de acero inoxidable y de titanio, le convierten en una de las maneras más económicas de incrementar la vida útil de ciertas partes del coche¹¹⁸: embragues, cubiertas, sistema de suspensión, pasadores, discos de freno, inyectores de aceite, ejes de transmisión y en el sistema de bloqueo de ruedas. Otras aplicaciones más específicas son el uso del TiN en el turbocompresor, en el acoplamiento del estrangulador, y en válvulas de entrada.

Otros recubrimientos PVD, como el CrN, se usa en el árbol de levas por su elevada resistencia al desgaste. El TiAlN encuentra su aplicación en tubos de escape o en colectores de humos, debido a su alta resistencia a la oxidación. Las capas de DLC, debido a su bajo coeficiente de fricción y alta dureza, pueden encontrarse en injertos de aluminio que unen composites de carbono, y los recubrimientos de Cr₃C₂ se emplean en los rodamientos de los sistemas de transmisión, por ser autolubrificantes⁸⁰. Finalmente, las últimas innovaciones han demostrado que el uso de sistemas duplex: nitruración, intercara de Ti y un recubrimiento PVD de TiN, en ciertas partes de la dirección asistida y del sistema de embrague¹¹⁹, aumentan la dureza y disminuyen el coeficiente de fricción.

III.2. Otras aplicaciones

Por su relevancia económica e industrial y rápido avance tecnológico, aquellas aplicaciones relacionadas con el campo de la Ingeniería, son en las que los recubrimientos depositados por PVD han experimentado una rápida expansión y reconocimiento. Sin embargo, existen otros sectores donde estas capas están comenzando a ser utilizadas con unos excelentes resultados.

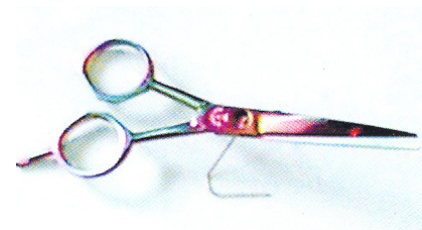
Una de las aplicaciones más recientes de los recubrimientos PVD son las de carácter decorativo, centradas en la obtención de nuevos recubrimientos con distintas texturas y colores (tonalidades de oro viejo y oro al cobalto son algunas de las más conocidas), sobre materiales inusualmente recubiertos como bronce, latones, zamack y plásticos.



Figura 17. Reloj con correa de armis depositados mediante PVD.

Para ello, ha sido necesario mejorar los procesos de deposición para asegurar la reproducibilidad del color, brillo, tonalidad y adherencia en cada proceso¹²⁰. A diferencia de lo que sucede en los recubrimientos de piezas funcionales donde la dureza, bajo coeficiente de fricción y adherencia son las propiedades a tener en cuenta (herramientas de corte, moldes, matrices....), los aspectos estéticos son los fundamentales en el PVD decorativo⁸³. La reproducibilidad es determinante y se consigue mediante un estricto control de los parámetros del proceso independientemente de cuál sea la técnica PVD escogida para la deposición¹²¹.

En este sentido la tecnología PVD se introduce poco a poco en el campo donde las aplicaciones estéticas son claves para la venta y el uso del producto. Un claro ejemplo, es el referido por una gama de relojes de la marca Viceroy y Sandoz, denominados relojes con correas de “acero con PVD, en amarillo oro”. Estas correas constan de armis que una vez recubiertos con TiN, obtienen una atractiva tonalidad amarilla-oro. A la vez que son más baratos que los armis de oro, y sustituyen a los chapados, que al tener menor resistencia al desgaste, pierden su aspecto estético con el tiempo y el uso -Figura 17-.



Otros ejemplos de la aplicación de recubrimientos de PVD con fines estéticos son la fabricación de accesorios como tijeras (Figura 18) o monturas de gafas, donde la combinación de colores obtenida por los efectos interferométricos⁸² del TiN, las hace especialmente atractivas siguiendo nuevas tendencias de



Figura 18. Accesorios recubiertos mediante PVD

moda. Aplicaciones en grifería, pomos, tiradores, apliques de luz, donde la aplicación de recubrimientos como el TiN o el ZrN, proporcionan un color dorado que no se pierde por la limpieza con estropajos, agentes limpiadores o simplemente por el roce generado durante el uso diario.

Finalmente, existen otros campos donde se está estudiando la aplicación de recubrimientos depositados mediante PVD como son los biomateriales o la electrónica.

En cualquier prótesis o implante se pueden distinguir tres tipos de materiales, el material soporte, que asegura las propiedades mecánicas; el material deslizante que es el responsable de proporcionar un correcto deslizamiento en la articulación; y el material de anclaje que permite realizar la unión entre el hueso y la prótesis¹²². Los materiales soporte más habituales son acero inoxidable AISI316L, titanio, aleaciones de Co-Cr-Mo y la aleación Ti6Al4V¹²³. Sin embargo, para asegurar la biocompatibilidad de estos materiales con los tejidos vivos circundantes es necesario recurrir a tratamientos superficiales para mejorar dicha propiedad. En este contexto, el objetivo principal de los recubrimientos PVD, es la obtención de capas que cumplan los requisitos de biocompatibilidad establecidos, que bloqueen la liberación de iones metálicos alérgicos y que aseguren una máxima durabilidad en términos de resistencia al desgaste/corrosión ⁸⁴⁻¹²⁴⁻¹²⁵.

La tecnología electrónica implica generalmente la utilización de una gran variedad de materiales en forma de lámina delgada (semiconductores, conductores y aislantes) así como la aplicación de diferentes técnicas de deposición y formación de capas. Principalmente los recubrimientos depositados por PVD se aplican tanto en la tecnología del silicio como en la del arseniuro de galio para las distintas aplicaciones en contactos óhmicos, contactos de puerta, interconexiones, barreras de difusión, etc...

PREPARACIÓN SUPERFICIAL: DECAPADO

La preparación superficial se realiza para adecuar la superficie de cualquier material para la aplicación posterior de un tratamiento superficial. La presencia de contaminantes, grasas y óxidos, en los sustratos dificultan la adherencia de los recubrimientos. Este hecho implica que aunque la deposición de recubrimiento se realice correctamente, la capa puede no recubrir el material base, o adherirse incorrectamente, aumentando la probabilidad de delaminación o rotura.

En general, la terminología utilizada para definir estos procesos difiere en función del tipo de material que se elimine. Se define así, proceso de desengrase, al procedimiento por el cual se eliminan grasas y aceites; proceso de limpieza, al que elimina restos de polvo o contaminantes inorgánicos. Y, proceso de decapado al que elimina óxidos, restos de recubrimientos orgánicos, inorgánicos, metálicos, cascarillas, etc... En la Figura 19 se presenta el proceso de decapado de una pintura, realizado antes de la aplicación de otra capa.



Figura 19. Proceso de decapado para la eliminación de pintura

Los motivos por los cuales se aplican los procesos de preparación superficial son y pueden ser muy variados. Generalmente, se realizan para preparar una superficie antes de su recubrimiento. Para ello se eliminan los óxidos formados espontáneamente sobre la superficie del material asegurando una elevada adherencia del recubrimiento.

Otras veces, es necesario aplicar un proceso que elimine los óxidos para frenar los procesos de degradación. Un claro ejemplo, lo constituyen los decapados realizados en los procesos de restauración, donde materiales como el bronce, el vidrio o la piedra son tratados para eliminar los productos resultantes de su degradación con el paso del tiempo.

Un caso especial de procesos de decapado lo constituyen los controles de calidad del espesor o composición de recubrimientos. El decapado se realiza para conseguir la eliminación del recubrimiento y proceder a su análisis. Por ejemplo, la norma UNE/UE/ISO1460 refiere el

proceso de decapado de los recubrimientos de Zn en materiales galvanizados, tanto para la determinación del espesor de la capa Zn, como para la determinación de impurezas de Al o Si presentes en la misma.

Por otra parte, la recuperación tras un proceso fallido de recubrimiento obliga a disponer de un método de decapado adecuado que permita eliminar el recubrimiento depositado y que no cumple los estrictos controles de calidad.

Finalmente, la recuperación de herramienta tras el fin de su vida útil tiene un alto interés económico. Normalmente, la vida en servicio de la herramienta recubierta viene determinada por la pérdida del recubrimiento y sus propiedades. En este sentido, mientras que el recubrimiento ha perdido su función, la pieza base aún conserva las propiedades adecuadas. Por esto, cuando se trata de piezas de alto valor añadido, es deseable contar con un procedimiento de decapado adecuado que permita eliminar el recubrimiento para volver a depositar otro nuevo en la misma pieza base.

Por tanto, cualquiera que sea la causa que precisa la realización de un decapado, existen distintos métodos que permiten la preparación superficial más adecuada.

IV. TECNOLOGÍAS DE DECAPADO

Una vez destacada la importancia del desarrollo y aplicación de los procesos de decapado, el siguiente paso es decidir el proceso más adecuado para cada caso. En esta elección se deben considerar diversos factores como¹²⁶: la naturaleza del material a eliminar, el tipo de sustrato, el grado de limpieza requerido, la disponibilidad de instalaciones, consideraciones económicas, el acabado superficial solicitado, área total de material a decapar, y el impacto medioambiental del proceso.

Existen distintos procesos de decapado de recubrimientos como: mecánicos, químicos, electroquímicos, láser y mediante técnicas de vacío. Aunque también se pueden citar otros más sofisticados como decapados biológicos¹²⁷ o mediante criogenización.

IV.1. Decapado mecánico.

El proceso de decapado mecánico consiste en la eliminación de residuos o materiales ajenos a la pieza, como pinturas, óxidos, viruta, rebabas, materiales microsoldados, etc..., mediante la utilización de agentes abrasivos.

La velocidad de eliminación del material está estrechamente relacionada con la dureza de los abrasivos utilizados. El diamante es el mejor de todos los abrasivos disponibles. Posee la dureza más alta, del orden de 8.000 HV, y ello significa que puede rayar fácilmente todos los materiales. El carburo de silicio (SiC), con una dureza aproximada de 2.500 HV, es un abrasivo ampliamente utilizado tanto en los papeles abrasivos y las muelas de corte. El óxido de aluminio con dureza aproximada de 2.000 HV, se utiliza principalmente como abrasivo en piedras de afilar y de corte.

No obstante, la dureza no es el único factor determinante en el rendimiento de la abrasión, si no que también influyen otros parámetros como la granulometría, la forma del abrasivo y la presión con la que se aplica^{128,129}.

Sin embargo, un factor a tener muy en cuenta cuando se realiza el decapado mecánico, es la toxicidad del mismo¹³⁰. La mayoría de los abrasivos son altamente tóxicos por inhalación¹³¹, siendo necesaria su manipulación bajo unas estrictas normas de seguridad e higiene establecidas.

A continuación se describen algunos procedimientos que se engloban dentro de los procesos de decapado y preparación mecánica de la superficie. La utilización de todos ellos requiere un conocimiento del material, de sus propiedades y del conocimiento de la pieza y sus condiciones de trabajo.



Figura 20. Proceso de granallado

El **granallado** es una técnica que consiste en el bombardeo de partículas abrasivas a gran velocidad (65 - 110 m/s) que, al impactar con la pieza tratada, elimina los contaminantes de la superficie -Figura 20-. Con ella se puede lograr un excelente grado de limpieza, además de un buen acabado superficial^{132,133}. Se emplea en limpieza de piezas de fundición, piezas forjadas; para el decapado mecánico de alambres, barras, chapas; así como para la limpieza de superficies donde posteriormente serán aplicados los revestimientos.

El **arenado** consiste en la eliminación de los contaminantes por medio del impacto de partículas de arena a alta velocidad contra la superficie que se desea tratar^{134,135} -Figura 21-. Normalmente el impacto de partículas de arena, cuya dureza no debe sobrepasar la del material del soporte, permite limpiar de óxidos o cascarillas una superficie sin causar modificaciones estructurales en el material base, en contraposición con el granallado que puede provocar este tipo de transformaciones. Este proceso se emplea para la eliminación de óxidos, de pinturas en mal estado o productos de corrosión¹³⁶.



Figura 21. Detalle de un proceso de arenado

La principal diferencia que existe entre el granallado y el arenado reside únicamente en la dureza del abrasivo empleado¹³⁷.



Figura 22. Decapado por chorro de agua

Para la eliminación de óxidos o recubrimientos de la superficie de los materiales, existen una amplia variedad de procedimientos mecánicos como: el cepillado de las superficie¹³⁸ mediante escobillas con púas metálicas; procesos de esmerilado y/o pulido, en los que la eliminación del material se realiza por rozamiento de éste en discos que contienen agentes abrasivos; decapado mediante agua a presión -Figura 22-; decapado mediante presión mecánica de la superficie como el utilizado para eliminar restos de recubrimiento de Zn tras los procesos de galvanizado¹³⁹; decapado por ultrasonidos, etc..

IV.2. Decapado químico.

Este método consiste en la disolución de los óxidos depositados en la superficie de los materiales mediante el empleo de un agente químico¹⁴⁰⁻¹⁴¹. Usualmente, los medios decapantes son ácidos o bases, puros o mezclados -Tabla 2-. Uno de los ácidos más empleados es el HCl, seguido de H_2SO_4 , HNO_3 y en menor medida HF. Respecto al empleo de bases, la solución más utilizada es la de NaOH.

La utilización de este tipo de decapado exige un cuidadoso estudio de la influencia de la temperatura y agitación, así como el efecto de la concentración, durabilidad de las soluciones y velocidad de eliminación¹⁴².

Tabla 2. Comparación entre los distintos medios químicos utilizados en el decapado.

| Tipo de ácido/base | Concentración | Temperatura (°C) | Tipo de metal a decapar |
|--------------------|---------------|------------------|--|
| HCl | 33% | 20-30/80 | Hierro y acero no aleado |
| H_2SO_4 | 98% | 50-80 | Hierro, acero no aleado, cobre, aluminio |
| HNO_3 | 60% | 50 | Cobre y acero inoxidable |
| HF | 70% | 50 | Acero inoxidable |
| NaOH | 50% | 60-70 | Aluminio |

Ambos tipos de decapado, químico y mecánico, son los procedimientos más utilizados a nivel industrial para la eliminación de óxidos metálicos, recubrimientos y partículas metálicas de la superficie del metal base. Para la elección de uno u otro sistema se deben considerar las ventajas e inconvenientes que cada uno de ellos tiene. Así mientras que los decapados mecánicos requieren de instalaciones más complejas y específicas para las piezas a tratar, presentan un carácter menos tóxico que los químicos y la necesidad de una menor gestión de residuos. En la Tabla 3, se recogen las ventajas e inconvenientes de cada uno de los métodos de decapado descritos.

Tabla 3. Comparación entre las ventajas e inconvenientes de los decapados químicos y mecánicos.

| | Ventajas | Inconvenientes |
|--------------------------|---|---|
| Decapado químico | <ul style="list-style-type: none"> • Buen acabado superficial (liso y uniforme). • Buen ataque del ácido de forma prácticamente independiente de la forma de la pieza a decapar. | <ul style="list-style-type: none"> • Manejo de productos tóxicos. • Formación de vapores corrosivos que repercuten en el ambiente de trabajo. • Necesidad de tratar los efluentes previamente a su vertido. • Necesidad de gestionar adecuadamente un elevado volumen de residuos (baños agotados). |
| Decapado mecánico | <ul style="list-style-type: none"> • No requiere la utilización de productos químicos tóxicos. • El volumen y toxicidad de los residuos generados es mínimo. • Ambiente de trabajo mejor y más limpio. | <ul style="list-style-type: none"> • Instalaciones más complejas (requiere un diseño específico según el tipo de piezas a tratar). • Peor acceso de la granalla en las concavidades de las piezas. • Necesidad de realizar un mantenimiento adecuado de las boquillas. |

IV.3. Decapado electroquímico.

El decapado electroquímico es otro de los procedimientos que se emplea para eliminar óxidos de las superficies metálicas¹⁴³. Los principales parámetros que influyen en este tipo de decapado son el pH y la temperatura de la solución, las condiciones de flujo del baño y, la corriente y/o voltaje aplicado¹⁴⁴.

La pieza a tratar actúa como el cátodo de una célula electroquímica que contiene una solución ácida -en ocasiones caliente- que disuelve la cascarilla de óxido químicamente. La fuerte evolución de hidrógeno que se produce en el cátodo favorece la reducción de los óxidos y a su vez las burbujas favorecen la eliminación mecánica de los mismos¹⁴⁵.

Alternativamente, el material a eliminar puede convertirse en el ánodo de la célula de modo que la evolución de oxígeno favorecería la eliminación mecánica del material que se va disolviendo por efecto de la polarización anódica¹⁴⁶⁻¹⁴⁷.

IV.4. Decapado Láser.

El decapado láser permiten la eliminación total o selectiva de contaminantes, grasas o recubrimientos¹⁴⁸ que cubren los sustratos sin provocar daño en los mismos. Para ello se emplea un haz láser muy concentrado que genera pulsos de muy alta energía y corta duración¹⁴⁹.

Tabla 4. Comparación entre las distintas técnicas láser disponibles.

| | YAG | CO ₂ | Láser de excímero |
|------------------------|--|--|--|
| Características | <ul style="list-style-type: none"> • λ: 1.06 μm • Duración/pulso: 7-20ns • Energía/pulso: 0.01-1J | <ul style="list-style-type: none"> • λ: 10.6 μm • Duración/pulso: 1-3 μs • Energía/pulso: 1-10J | <ul style="list-style-type: none"> • λ: 193nm-308nm(UV) • Duración/pulso: 10-160ns • Energía/pulso: 0.01-10J |
| Aplicaciones | <ul style="list-style-type: none"> • Limpieza de moldes de inyección de plástico. • Des-oxidación de moldes de fundición. • Descontaminación en el sector médico, nuclear o alimenticio. • Desengrase antes del proceso de pintura. • Preparación de superficies antes del proceso de plasma spray. | <ul style="list-style-type: none"> • Eliminación de pinturas, especialmente en el sector de la aviación. • Limpieza de moldes de inyección de caucho. • Moldes de la industria panadera para eliminar el desgaste de láminas de teflón. | <ul style="list-style-type: none"> • Sector electrónico para la descontaminación de componentes de silicio y la limpieza de circuitos integrados. • Restauración de piezas de arte. • Activación superficial previa a procesos de pegado de materiales poliméricos. |

Este proceso consiste en la irradiación de la pieza a tratar con el haz láser, de manera que la capa superficial de contaminante se vaporiza rápidamente. La onda expansiva se propaga por una parte en el aire, y hacia el interior del material con una presión de cientos de bares, consiguiendo así descomponer y/o vaporizar por completo la capa de material que deseamos eliminar. Los efectos térmicos a los que se ve sometido el material por efecto de la radiación láser son mínimos, debido a la corta duración del pulso aplicado.

En la Tabla 4 se recogen las características de los distintos láseres utilizados para procesos de decapado¹⁵⁰⁻¹⁵¹. En general, se trata de láseres tipo YAG, CO₂¹⁵², o láser de excímero¹⁵³⁻¹⁵⁴, ya que se caracterizan por generar pulsos de corta duración con una alta energía comprendida entre 10MW y 100MW.

IV.5. Decapado mediante técnicas de vacío.

El decapado por técnicas de vacío, también denominado por plasma, se realiza mediante un plasma generado a baja presión y, normalmente, con descargas de radio frecuencia (RF), que son más efectivas para producir plasmas de alta densidad. Este método se emplea en aplicaciones muy diversas, como en la limpieza superficial de aceites, decapados de óxidos, procesos de limpieza de siliconas, etc... y permiten el tratamiento de materiales aislantes¹⁵⁵

Para realizar este tipo de decapado se emplean varias técnicas¹⁵⁶ -Figura 23-: Sputtering convencional, decapado químico por plasma, y plasma asistido con iones (RIE).

El sputtering convencional consiste en arrancar los átomos de una superficie, mediante el bombardeo con iones inertes muy energéticos. Se trata de un proceso no selectivo ya que el número de átomos arrancados, sólo depende de la masa y energía de enlace de los átomos de la superficie así como la masa de los iones. Se trata de un proceso muy heterogéneo que depende fuertemente del ángulo de incidencia de los iones que impactan sobre la superficie a tratar.

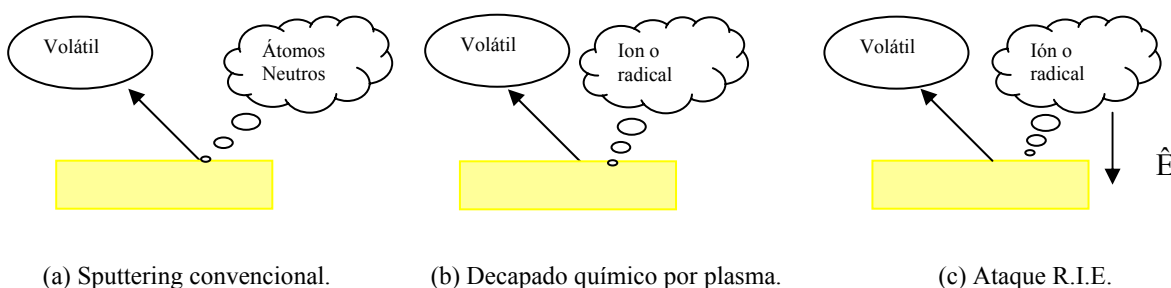


Figura 23. Esquema de los procedimientos de decapado por plasma.

En el decapado químico, especies de un gas reactivo como CF_4 o el SF_6 se introducen en la cámara de reacción. Las moléculas de estos gases se rompen en fragmentos moleculares y radicales, mediante la aplicación de una descarga de radio-frecuencia, y reaccionan químicamente con la superficie del material a tratar. Como resultado de esta reacción se forman productos volátiles, que son evacuados hacia el exterior del reactor mediante un sistema de vacío. El ataque químico por plasma se realiza a presiones relativamente elevadas, en las cuales las especies del plasma alcanzan al sustrato en diferentes direcciones. Se trata de un proceso muy selectivo, pero de carácter homogéneo. Es decir, la velocidad del ataque de la superficie es la misma en todas las

direcciones. Las dos aplicaciones más comunes de esta tecnología son el ataque de dióxido de silicio mediante fluoruro de hidrógeno, y el ataque del silicio mediante difluoruro de xenón.

Por último, el plasma asistido con iones es una variación del decapado químico por plasma, cuya diferencia fundamental reside en que los iones provenientes del plasma, son acelerados hacia la superficie del sustrato mediante la aplicación de un campo eléctrico¹⁵⁷.

DECAPADO DE RECUBRIMIENTOS DUROS DEPOSITADOS POR PVD

Relevancia de los procesos de decapado en la industria de recubrimientos PVD

De todas las aplicaciones que se han descrito anteriormente, quizás sea dentro del campo de la industria de corte y conformado donde los recubrimientos PVD han encontrado su principal nicho de aplicación. Las mejoras proporcionadas por recubrimientos como CrN, CrAlN, TiN, TiAlN o TiCN entre otros, vienen marcadas no sólo por el aumento de la vida útil de las herramientas - hasta 30 veces el valor del sustrato¹⁵⁸- sino también por la disminución del uso de lubricantes necesarios. Esta disminución se debe a las mejoras de sus propiedades tribológicas¹⁰⁸, que redonda a su vez, en un espectacular incremento de la eficiencia de los procesos en donde intervienen las piezas recubiertas.

El desarrollo y progreso de la tecnología PVD, lleva aparejado el interés industrial por encontrar sistemas de decapado para esta clase de recubrimientos que permita la recuperación de las piezas cuando el proceso de deposición ha fallado, o cuando la vida en servicio de la herramienta ha finalizado. Este desarrollo permitiría el reciclado de los útiles y herramientas cuyo coste es generalmente elevado con la consiguiente ventaja económica de ahorro de materia prima y energía. Sin embargo, para que un proceso de decapado pueda convertirse en una realidad industrial, debe cumplir una serie de requisitos: debe ser un método sencillo, eficiente, barato y sobre todo que no provoque daños en los sustratos. Este último factor es clave debido a los altos requerimientos de calidad superficial exigidos a las herramientas que van a ser recubiertas mediante la tecnología PVD.

Por ello la búsqueda de un método de eliminación de recubrimientos sin dañar el material base –lo que en la literatura se conoce como decapado, “stripping” o “decoating”- se ha convertido en un factor clave para el desarrollo de la tecnología PVD.

El presente trabajo se centra en el estudio y desarrollo de métodos de decapado para la eliminación de recubrimientos de CrN depositados sobre acero de herramientas. Los recubrimientos PVD basados en el nitruro de cromo se caracterizan principalmente por su alta dureza y resistencia a la oxidación así como un buen comportamiento frente al desgaste. Estas propiedades le han convertido en los últimos años, en un material ampliamente utilizado para la

fabricación de matrices de conformado en la industria del automóvil, de embutición de acero inoxidable, moldes de inyección de termoplásticos, -especialmente en baquelita y resinas de naturaleza similar-, machos de roscar de aleaciones no férreas, herramientas para troquelar, matrices de extrusión, etc^{112,159}. Este amplio campo de aplicación no hace más que reforzar el interés existente en el desarrollo de métodos de decapado eficaces para recuperar las piezas base, que si bien puede cuestionarse desde un punto de vista económico para simples brocas, comienza a ser interesante cuando se trata de moldes de inyección o matrices de conformado.

IV.6. Estado del arte de los procedimientos de decapado de capas duras

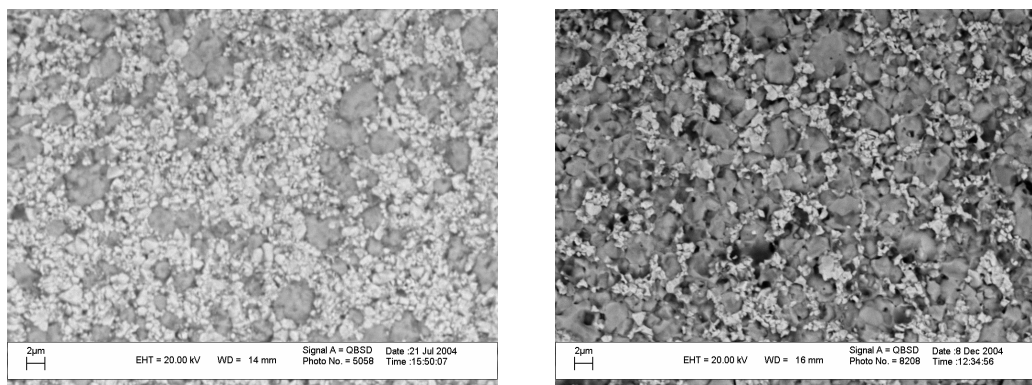
La importancia del decapado de los recubrimientos duros es relevante como lo demuestra la cantidad de empresas del sector que ya ofertan estos servicios^{160,161,162,163,164}. Por desgracia, no existe un método universal para el decapado de recubrimientos duros, e incluso en muchas ocasiones, el decapado es función no sólo del recubrimiento sino también del sustrato. Actualmente se comercializan aproximadamente 35 combinaciones de recubrimientos/sustratos. Si bien y, siguiendo las expectativas de mercado, éstas podrían multiplicarse durante los próximos años, aumentando la demanda de métodos de eliminación.

Dentro de los distintos métodos y tecnologías de decapado, la mayoría de los trabajos existentes se centran en el desarrollo de los métodos químicos y por plasma frente a los métodos electroquímicos. La vía química debe su auge y desarrollo, a la simplicidad de equipamiento, bajo coste y fácil implantación industrial. Por otra parte, las técnicas de plasma,- i.e. decapado iónico reactivo (R.I.E en su acrónimo inglés)- son más caras y complejas, aunque la similitud tecnológica con la del PVD, permite a las empresas que realizan la deposición, aplicar su conocimiento sobre la física del plasma y procesos de vacío, para el desarrollo de estos procesos de decapado.

Sin embargo, pese a tratarse de un problema de interés tecnológico, la bibliografía en este campo es escasa debido al carácter estratégico y confidencial de las investigaciones. En este sentido, apenas se encuentran siete referencias bibliográficas de decapados de recubrimientos duros, en los últimos siete años que no son, ni mucho menos, estudios detallados de los procesos. De las siete sólo tres mencionan las disoluciones empleadas^{165,166,167}, mientras que el resto^{168,169,170} evalúa la eficacia del método de decapado desde el punto de vista de la cinética del proceso¹⁶⁹, daños

provocados en los sustratos¹⁶⁵ y calidad de los recubrimientos redepositados¹⁶⁶. Pero, en ninguno de ellos se hace referencia a las condiciones experimentales en el que se ha realizado el decapado. Además, estas referencias apenas cubren 4 de las 35 combinaciones posibles recubrimiento/sustrato que existen en el mercado, centrándose fundamentalmente en TiAlN¹⁶⁵, TiN¹⁶⁶⁻¹⁷¹ y CrN¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ depositados sobre acero de herramientas. Por tanto, la bibliografía se centra exclusivamente en la efectividad del proceso sin apenas tener en cuenta el efecto en el sustrato.

La integridad del material base es de vital importancia para poder asegurar la reutilización de la pieza base en un recubrimiento posterior. Dicha integridad es fácil de conseguir cuando se trata de materiales pasivos como el titanio o el acero inoxidable, pero resulta mucho más complicada cuando los sustratos son aceros de herramientas, metal duro o aluminio, debido a su menor resistencia a la corrosión en soluciones acuosas. Por ello, si no es posible evitar los daños provocados, al menos éstos deben ser minimizados para que la preparación superficial previa a la segunda deposición no sea distinta a la empleada habitualmente en una pieza nueva. Asegurando así, que la calidad de los recubrimientos redepositados será igual a la de los originales.



Estado original

Estado después del decapado.

Figura 24. Substrato DS1

Un ejemplo de lo descrito en el párrafo anterior se recoge en la Figura 24 donde se observa el aspecto de un sustrato de metal duro (DS1) tras el decapado químico de TiAlN. El DS1 es un sustrato empleado en la fabricación de herramientas, constituido por carburos de wolframio embebidos en una matriz de Co-Ti. La composición relativa de este material obtenida mediante fluorescencia de rayos X –XFR- es: $9.0 \pm 0.4\%$ Co, $81.3 \pm 0.4\%$ de W y $9.9 \pm 0.4\%$ de Ti. Tras el proceso de decapado, las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica revelan la

existencia daños importantes en el sustrato debido a la disolución de parte de los carburos. Este daño se corrobora de una forma cuantitativa mediante XFR donde ahora, la composición relativa del sustrato es: $5.6 \pm 0.2\%$ Co, $81.5 \pm 0.2\%$ de W y $12.8 \pm 0.6\%$ de Ti. El aumento de la proporción de Ti revela la disolución del Co y el W del sustrato original, poniendo de manifiesto que aunque el recubrimiento de TiAlN ha sido eliminado, el sustrato ha sufrido también, un daño severo.

IV.7. Procedimientos generales de decapado usados para recubrimientos duros depositados mediante PVD.

Hasta ahora, los métodos más empleados industrialmente para la eliminación de recubrimientos, de manera rápida, eficaz y sencilla son los procedimientos mecánicos. Sin embargo, la alta dureza y resistencia al desgaste que presentan estas capas duras hacen muy difícil su eliminación mediante los procedimientos mecánicos más habituales, chorreados o granallados, siendo necesario el desarrollo de otros métodos.

En el sector de los recubrimientos duros depositados mediante PVD, los métodos de decapado que más interés han despertado hasta el momento son: el químico, por plasma y de un modo incipiente el electroquímico.

IV.7.1. Decapado químico

La eliminación o decapado químico de recubrimientos PVD consiste en la disolución, o delaminación del recubrimiento. La disolución del recubrimiento se produce cuando éstos son capaces de disolverse anódicamente, como por ejemplo los recubrimientos basados en cromo o en aluminio- CrAlN, AlN, CrN...-. Por el contrario, la delaminación se produce en aquellos compuestos cuya oxidación no implica la consiguiente disolución, sino un aumento del volumen de la estructura del recubrimiento, la cual acaba por romperse y separarse del sustrato. Tal es el caso de los recubrimientos basados en titanio- TiN, TiAlN, TiCN...-.

El decapado químico se realiza en baños que contienen agentes químicos fuertemente oxidantes (H_2O_2 , $KMnO_4$, H_2SO_4 ,...), inhibidores de corrosión (hidróxido sódico, oxalato o tripolifosfato sódico), agentes antiespumantes y tensoactivos. El decapado tiene lugar en tiempos relativamente cortos -0.5h y 3h- para espesores del orden de $2\mu m$, y poseen una eficacia relativa dependiendo del tipo de baño y de las condiciones experimentales empleadas – *agitación y temperatura*-.

De modo general, cabe señalar que el decapado químico no es un método universal válido para cualquier recubrimiento o familia de recubrimientos, sino que depende del tipo de sustrato que haya sido recubierto. Este es el caso del CrAlN, donde la solución empleada para su decapado cuando el recubrimiento se deposita sobre un sustrato de acero de herramientas no es efectivo para matrices de WC-Co¹⁷².

Por su simplicidad y bajo coste económico, el método químico es quizás el más empleado en la industria, si bien presenta una serie de inconvenientes que deben tenerse en cuenta. Una de las principales desventajas del decapado químico, es que no dispone de un método cuantitativo o cualitativo que permita establecer cuando el decapado de la pieza se ha completado. De modo que únicamente se puede establecer el tiempo necesario para la eliminación de un determinado espesor de recubrimiento de forma empírica¹⁶⁹ (inspección visual). Debido a que en herramientas reales, ya usadas, el espesor de recubrimiento es difícil de determinar y puede variar de una zona a otra, el punto final del decapado se establece de modo subjetivo por el operador. Esto conduce a problemas posteriores, bien porque el recubrimiento no se ha eliminado completamente, o bien porque la sobreexposición del sustrato a la solución oxidante provoque un severo ataque del sustrato.

Por otra parte, también pueden aparecer problemas de ensuciamiento de los sustratos debido a las soluciones químicas empleadas. Todos estos inconvenientes se traducen en la necesidad de introducir procesos de preparación y limpieza, previos a la redeposición del recubrimiento para evitar así posibles fallos en las capas redepositadas.

Además, frecuentemente las soluciones empleadas en el decapado químico son poco estables, experimentando un envejecimiento y pérdida de eficacia con el tiempo. Muchas de ellas presentan también serios problemas de reciclado debido a las altas concentraciones de especies oxidantes que impiden, en el caso de baños donde se realiza el decapado de recubrimientos de base cromo, la reducción del cromo (VI) al cromo (III) y su consiguiente extracción.

La eliminación química del CrN, recubrimiento objeto de nuestro estudio, fue ampliamente estudiada por N. Watson¹⁶⁷, quien investigó la efectividad del proceso en soluciones alcalinas fuertemente oxidantes.

El trabajo realizado por dicha autora contempla el estudio de la influencia de la concentración del agente oxidante y de algunos parámetros físicos como la temperatura y las condiciones de agitación durante el decapado. Watson, estableció que la composición óptima de la solución de

decapado es 30 g/l de KMnO_4 y 40 g/l de KOH , señalando que concentraciones mayores no conducían a un aumento en la velocidad de decapado, mientras que una disminución de la misma sí ralentizaba el proceso de forma notable. Análogamente, la autora estableció que una temperatura de 45 °C era la óptima, asegurando que un aumento de temperatura de 20 °C respecto de la temperatura ambiente multiplica por cuatro la velocidad del proceso. A 25 °C, la velocidad de decapado es de 1.4 $\mu\text{m}/\text{hora}$, mientras que a 45 °C, es 4.6 $\mu\text{m}/\text{hora}$. Estos resultados pusieron de manifiesto la importancia de la temperatura en la cinética del proceso.

Otro factor que parecía tener especial importancia era la agitación de la solución. Watson realizó varios ensayos concluyendo que la agitación magnética y/o ultrasónica reduce el tiempo necesario para el decapado a la mitad. Este incremento de la cinética de disolución se explica en virtud de la eliminación de un residuo de color marrón que se deposita sobre la superficie en ausencia de agitación, si bien no identifica dicho residuo ni explica la causa de su formación.

Finalmente, uno de los principales inconvenientes del decapado químico descrito por Watson, se refiere a la estabilidad de las soluciones y su posibilidad de reutilización. En sus trabajos observó que el tiempo necesario para el decapado aumenta con el número de piezas tratadas hasta necesitar un tiempo de 5 horas para la completa eliminación de un recubrimiento de espesor análogo al primero realizado. Ello es consecuencia del envejecimiento del baño que lleva asociado una pérdida de su efectividad.

Su trabajo concluye indicando que pese a que su método químico es capaz de eliminar el recubrimiento de CrN, los daños producidos en el sustrato hacen necesario la incorporación de inhibidores de corrosión y/o cambios en el proceso (variación de pH, cambio de soluciones, etc...) que permitan detectar y minimizar el daño inducido en el sustrato.

IV.7.2. Decapado por plasma

Otro de los métodos disponibles para la eliminación de capas duras de CrN depositadas por PVD, es el decapado por plasma¹⁵¹. La eliminación de recubrimientos duros se realiza, generalmente, mediante el proceso denominado ataque por plasma asistido con iones -R.I.E.-. Si bien la bibliografía es escasa respecto a su aplicación para la eliminación de capas duras, recientemente se han publicado algunos trabajos^{173,174}.

El decapado de los recubrimientos de nitruro de cromo, al igual que CrAlN, TiN, TiAlN y WC-C depositados sobre acero de herramientas y metal duro, puede llevarse a cabo mediante la tecnología RIE¹⁷³ aplicando una descarga de radio-frecuencia a una mezcla de gases de CF₄+O₂. El principal inconveniente de este método es la formación, en ciertos casos, de compuestos fluorinados sobre la superficie del acero o del metal duro, para cuya eliminación se requiere tratamientos posteriores de limpieza con oxígeno o con ultrasonidos. Por otra parte se trata de un método caro, que exige además la manipulación de gases tóxicos, con el consiguiente aumento del riesgo en seguridad y contaminación.

Por el contrario, la principal ventaja del método es la posibilidad de tratar sustratos no conductores.

IV.7.3. Decapado electroquímico

Otra alternativa de decapado de recubrimientos duros obtenidos por PVD se basa en la utilización de técnicas electroquímicas. El fundamento de este método es similar al referido para el método químico, pero en este caso los agentes oxidantes son remplazados por la aplicación de una corriente o un potencial anódico que permite polarizar las muestras hasta el valor adecuado para promover su oxidación. Aunque la efectividad de los métodos electroquímicos se ha probado para el decapado de otros metales o recubrimientos, cromo duro¹⁴⁶, cobre, acero inoxidable o aluminio; en el caso de la tecnología PVD, este método apenas ha sido desarrollado y estudiado como posible alternativa para realizar los decapados. El método electroquímico se basa en la oxidación del recubrimiento, por lo que, en principio cualquier capa cerámica que pueda ser decapada químicamente, también podrá serlo electroquímicamente.

El decapado electroquímico ofrece una serie de ventajas respecto al decapado químico y al realizado por plasma. La más importante es la posibilidad de determinar el instante final de la eliminación del recubrimiento, lo que le confiere una sensibilidad y precisión que permite minimizar el ataque del sustrato respecto al método químico, además de ser una alternativa más segura y barata que el decapado por plasma.

La única referencia existente relativa a la aplicación de técnicas electroquímicas en el proceso de decapado del CrN está firmada por Y. Sen¹⁶⁹. Este autor analiza la posibilidad de decapado de recubrimientos de nitruro de cromo usando el mismo método de disolución anódica que se emplea en la industria para decapar los recubrimientos electrolíticos de cromo¹⁴⁶. Los autores plantean la

posibilidad de decapar el CrN en una solución de NaOH 100g/l junto con un voltaje de 5-6 V durante un periodo de 3 minutos. Los resultados revelaron que se conseguía la total disolución del CrN, pero como consecuencia de la elevada polarización anódica aplicada se inducía un severo ataque del acero que se manifestaba en forma de grandes picaduras provenientes de la completa disolución de los carburos de cromo, molibdeno y wolframio presentes en la estructura del acero.

Los autores no ofrecen ninguna información adicional acerca de las posibilidades de mejora del método, y lejos de implicarse en consideraciones electroquímicas, descartan el proceso como viable para realizar los decapados del CrN.

Por lo tanto, pese a que en la bibliografía existen algunas referencias sobre posibles procedimientos para el decapado del nitruro de cromo, sin embargo, las conclusiones y desventajas que se arrojan de éstos, invitaban a continuar investigando para profundizar y desarrollar métodos más competitivos. Es precisamente en este contexto en el que se halla enmarcada la presente tesis doctoral y cuyo objetivo fundamental es el estudio y desarrollo de un método de decapado electroquímico que permita la eliminación del recubrimiento de Cr, sin dañar los sustratos metálicos para asegurar la redeposición de recubrimientos de CrN con propiedades análogas a las originales.

*Nuevo proceso de eliminación de recubrimientos de CrN depositados por PVD:
desarrollo, caracterización, aplicación industrial y tratamiento de los residuos generados*

OBJETIVOS



Como se ha descrito en la introducción de la presente tesis, los recubrimientos duros depositados mediante PVD poseen un alto interés tecnológico debido a sus excelentes propiedades^{159,112}. El alto valor añadido de las piezas sobre las que se deposita este tipo de recubrimientos, hace que su eliminación, sea económicamente rentable, puesto que permite la recuperación de la pieza y posterior uso. Aunque en la actualidad existen métodos de decapado para algunos recubrimientos, dependiendo del sustrato sobre el que se hayan depositado, poseen una serie de inconvenientes que van a condicionar su aplicación. Estos inconvenientes son principalmente:

- 1) Falta de sensibilidad para detectar el punto final de decapado y evitar así el ataque del sustrato metálico.
- 2) Empleo de soluciones oxidantes con limitada vida útil,
- 3) Ensuciamiento de los útiles con los productos de decapado
- 4) Soluciones difíciles de reciclar y almacenar

El objetivo de la presente tesis doctoral consiste en el desarrollo de un método que permita la eliminación de recubrimientos de CrN de manera precisa y que sea viable industrialmente. Con este fin, el trabajo se ha estructurado de modo que se contempla el análisis de todos los parámetros que influyen en el desarrollo y optimización del método de decapado electroquímico.

Inicialmente, se parte del estudio del procedimiento de decapado químico del CrN, para establecer los mecanismos por los cuales bajo ciertas condiciones se consigue eliminar los recubrimientos de CrN. Se cubre así una laguna de conocimiento existente, relativo a dicho método. La comprensión del mecanismo de decapado químico y el papel de los diferentes parámetros- agitación y temperatura- que influyen en él, ha permitido sentar las bases para el desarrollo de un procedimiento electroquímico y sortear/evitar los principales inconvenientes del decapado químico.

El desarrollo del método electroquímico se realiza en varias etapas. En primer lugar se estudiarán los rangos de potenciales o corrientes en los que se va a trabajar dependiendo de las condiciones potencioestáticas o galvanostáticas, y en función de la metodología utilizada, se procederá a determinar la eficacia y sensibilidad del decapado. En segundo lugar, se determinará la viabilidad del procedimiento de decapado para los recubrimientos de nitruro de cromo, independientemente de la técnica de PVD empleada en su deposición, la arquitectura del recubrimiento y el espesor.

En tercer lugar, se evaluarán las probetas decapadas para determinar los daños producidos en los sustratos de acero ya que de su minimización dependerá la viabilidad industrial del proceso de decapado desarrollado. A continuación, se estudiará la posibilidad de sustitución de los electrolitos empleados en el método químico, por soluciones más económicas y ecológicas, comprobando que el cambio de solución no influye en los parámetros del proceso de decapado electroquímico, ni en su eficiencia y precisión.

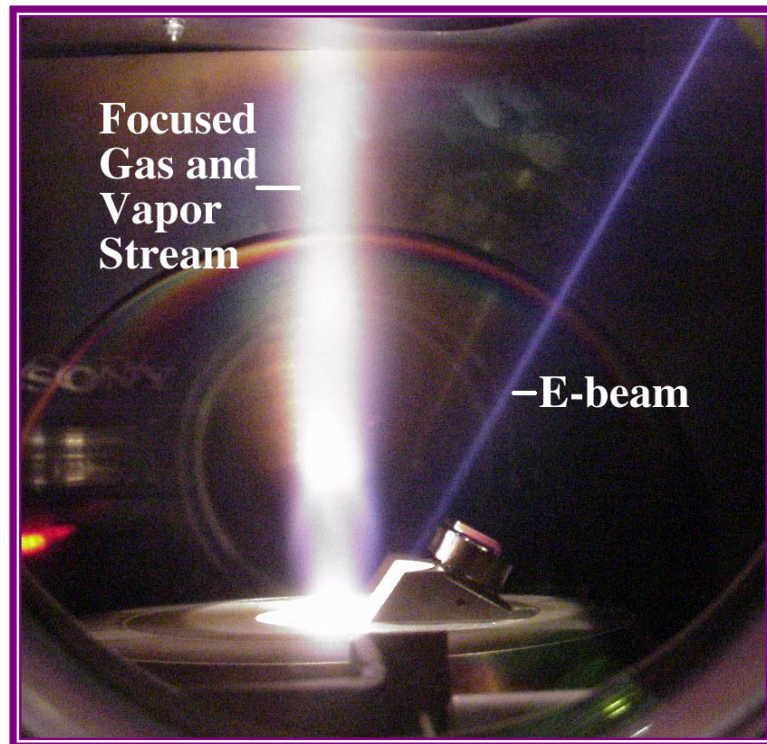
Una vez optimizado el proceso de decapado, se caracterizarán las propiedades de los recubrimientos depositados sobre sustratos previamente decapados y se compararán con las de los originales. Estos recubrimientos serán a su vez comparados con aquellos que se depositan sobre sustratos procedentes de decapados químicos.

Una vez corroboradas las ventajas del método desarrollado, y habiendo comprobado que las propiedades de los recubrimientos redepositados son análogas a las de los recubrimientos de nitrato de cromo originales, se realizará el diseño de un prototipo para su uso industrial, asegurando que las modificaciones experimentales introducidas, no influyen en el procedimiento.

Finalmente, se procederá al tratamiento de las soluciones de decapado residuales para asegurar la eliminación de las especies contaminantes presentes en la solución, confirmando que los vertidos finales cumplen la legislación vigente.

*Nuevo proceso de eliminación de recubrimientos de CrN depositados por PVD:
desarrollo, caracterización, aplicación industrial y tratamiento de los residuos generados*

EXPERIMENTAL



I. MATERIALES

Los materiales objeto de estudio son muestras de acero recubiertas de nitruro de cromo depositadas mediante distintas técnicas de deposición física en fase vapor.

El acero utilizado como sustrato es de alta velocidad, denominado M2 -notación según la norma AISI (USA)- cuyo análisis mediante espectroscopia de emisión óptica con fuente de excitación (GDL) ¹⁷⁵, reveló la composición descrita en la Tabla 5

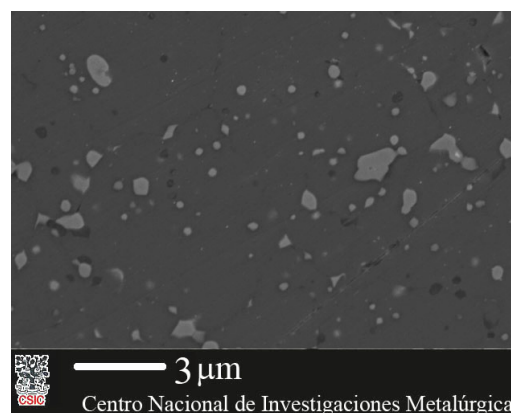
Tabla 5. Composición cuantitativa del sustrato de acero M2 obtenida mediante GDL.

| Acero M2 | C | Si | Mn | Cr | W | V | Mo | Fe |
|----------|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|
| % atom. | 0.97 | 0.2 | 0.2 | 4.11 | 6.3 | 1.8 | 4.9 | bal. |

Las muestras son discos de acero de 30mm de Ø y 3mm de espesor que se trataron térmicamente para aumentar su dureza inicial. Primero, se sometieron a un proceso de austenización a una temperatura de 1100°C durante 1h, seguido de un temple o enfriamiento rápido por inmersión en aceite. A continuación, para evitar su fragilización se trataron durante 1h a 200°C, seguido de un lento enfriamiento dentro del horno. Tras este tratamiento la dureza aumentó de 25 HRC a 54 HRC. Finalmente, se realizó un revenido a 490°C durante 1h 30 min. para promover un endurecimiento por precipitación secundaria, y así alcanzar una dureza final de 61 HRC. En la Figura 25a, se observa la estructura de martensita revenida con carburos dispersos en la matriz, obtenida después del tratamiento térmico descrito. A continuación se procedió a su preparación superficial -Figura 25b-, y posterior deposición de los recubrimientos de nitruro de cromo.



(a) Templado y revenido



(b) Tras tratamiento térmico y preparación superficial

Figura 25. Imágenes de superficie del acero M2.

Para la deposición de los recubrimientos de CrN sobre los sustratos de acero M2, se han utilizado diferentes técnicas de deposición por PVD.

El primer grupo de muestras se preparó empleando la técnica de la deposición física en fase vapor mediante evaporación por haz de electrones - conocida como e-beam-. Después de la limpieza por plasma de sustratos en el interior de la cámara, se hace incidir un haz de electrones sobre un crisol de cromo con el fin de evaporar el material que se quiere depositar. Se forma así una capa de cromo puro sobre el sustrato situado en la parte superior de la cámara. Esta capa, denominada de anclaje o intermedia, se deposita para reducir las tensiones residuales y mejorar la adherencia entre el nitruro y el sustrato, la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas^{68,69,176} del conjunto.

Una vez depositada la capa de cromo, se introduce un flujo de nitrógeno en la cámara (~30%) para promover la reacción y formar el nitruro de cromo. Durante esta etapa, la temperatura del sustrato se mantiene entre 330-470 °C, y las condiciones de deposición (flujo de gases, presión, temperatura, tiempos de reacción, etc....) fueron las óptimas definidas por la empresa TECVAC, responsable de la deposición.

El segundo grupo de muestras se recubrió empleando la técnica de magnetron sputtering. Para ello se utilizaron dos magnetrones con una potencia de $3.5\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ y se impuso una polarización catódica del sustrato (BIAS) de -250V. La deposición se realizó con un flujo de N_2 de 180 sccm y se prolongó durante una hora a 450°C. Previa a la deposición del recubrimiento de CrN, se deposita una capa de anclaje de Cr puro de 100nm de espesor, mediante una polarización del sustrato de -100V. Las muestras recubiertas mediante esta técnica fueron depositadas en el Departamento de Ingeniería Avanzada de Superficies de la Asociación de la Industria Navarra - AIN-.

Finalmente, el tercer grupo de muestras se recubrió mediante la técnica de arco eléctrico, empleando un sistema de dos cátodos con una intensidad de 60A/cátodo y un BIAS o polarización catódica del sustrato de -200V. La presión de N_2 era de $6\cdot 10^{-3}\text{mb}$ y la deposición se realizó durante 45 minutos a 520°C. Previa a la deposición del recubrimiento, se depositó la capa de anclaje de Cr puro de 10nm de espesor, mediante una polarización del sustrato a -1000V y una presión de argón $2\cdot 10^{-3}\text{mb}$. Los recubrimientos obtenidos por esta técnica se depositaron en Tratamientos Térmicos Carreras.

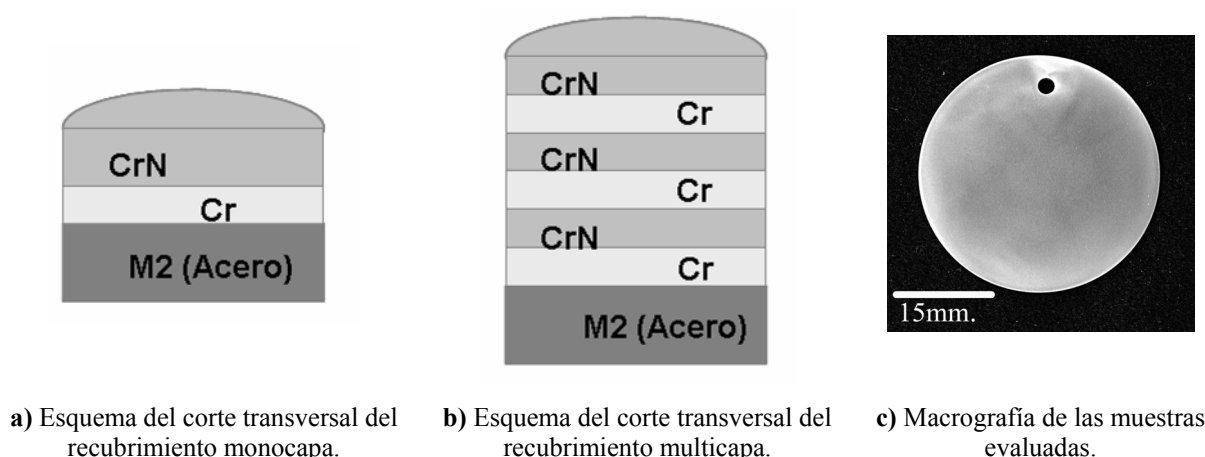


Figura 26. Diseño y arquitectura de las muestras evaluadas.

La arquitectura de los recubrimientos depositados era diferente dependiendo de la empresa suministradora. Los depositados mediante haz de electrones se suministraron con dos configuraciones: monocapa y multicapa. Mientras que los de las de técnicas magnetron sputtering y arco eléctrico, se depositaron únicamente con una configuración de monocapa (Figura 26).

En principio, las condiciones experimentales descritas para cada una de las técnicas de deposición, son aquellas que permiten crecer recubrimientos homogéneos de nitruro de cromo con espesores comprendidos entre $1\text{-}2\mu\text{m}$ con una capa de anclaje de cromo puro entre el sustrato y el recubrimiento de unos 100nm . El espesor total de los recubrimientos multicapa es de $5.5\mu\text{m}$, estructurado en tres monocapas de CrN, de igual composición y tamaño, separadas entre sí y del sustrato por capas intermedias de cromo (100nm).

II. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Los ensayos electroquímicos se realizaron empleando un potencióstato Gamry FAS2 que permite la adquisición automatizada de los datos mediante un software adecuado. Dichos ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente empleando una celda de tres electrodos constituida por un electrodo de referencia de calomelanos saturado (SCE), un contraelectrodo de Pt-Rd, y las muestras objeto de estudio que constituyen el electrodo de trabajo. Todos los potenciales descritos en este trabajo, están referidos a la escala SCE. El área expuesta de las muestras de CrN es del orden de 0.25cm^2 , excepto en los ensayos de corrosión, donde el área utilizada fue 1cm^2 . Previa

a la realización de cualquier ensayo las muestras se limpiaban con acetona en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos seguido de 5 minutos en isopropanol.

Los ensayos electroquímicos realizados para el estudio de la corrosión se realizaron en soluciones de cloruro sódico- NaCl- con distintas concentraciones. En cuanto a las soluciones de decapado, dada la gran variedad de electrolitos utilizados en la presente tesis, se ha preferido detallar la composición y concentración de cada uno de ellos en los diferentes capítulos de la sección *Resultados y Discusión*.

II.1. Voltamperometría

El término voltamperometría comprende un grupo de técnicas electroquímicas que se emplean para el estudio de procesos electroquímicos, por su gran versatilidad y sensibilidad a las características cinéticas de este tipo procesos¹⁷⁷. Estas técnicas consisten en la aplicación de varios pulsos de potencial consecutivos, que no permiten restablecer el equilibrio en la interfase electrodo-disolución, y el posterior análisis de la respuesta intensidad/potencial (I/E) obtenida.

Dependiendo de la forma del pulso de potencial aplicado, las distintas técnicas que se agrupan bajo el término de voltamperometría pueden clasificarse en: técnicas de doble pulso como la voltamperometría de pulso diferencial (DPV); técnicas de multipulso como la voltamperometría cíclica de escalera (CSCV) o la voltamperometría cíclica de onda cuadrada (CSWV); y técnicas de barrido lineal en modo cíclico como la voltamperometría cíclica (CV)¹⁷⁸.

La voltamperometría cíclica, más conocida como voltametría cíclica, es la técnica que más se emplea en el estudio de los procesos redox, ya que la interpretación de la señal I/E es quizás la más sencilla e intuitiva de todas. En ella, se aplica una señal de potencial de forma triangular, Figura 27. El potencial aumenta linealmente desde un valor inicial, E_o , hasta alcanzar un valor final, E_f . Una vez alcanzado dicho valor final, E_f , el sentido del barrido se invierte hasta alcanzar el valor del potencial inicial, E_o . El barrido de potenciales analizado es aquel en el que tienen lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. Dependiendo del tipo de estudio se varía la dirección del barrido inicial, negativa o positiva, y el número de ciclos realizados

En general, en los voltagramas -representación gráfica de la señal I/E- se dibujan una serie de picos que se identifican con los distintos procesos electroquímicos que tienen lugar en el sistema.

Por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial podemos observar si éstos aparecen y desaparecen. Además, estableciendo las diferencias entre el primer barrido y los posteriores, se determina cómo los procesos caracterizados por dichos picos están relacionados entre sí. Finalmente, mediante la relación entre el tamaño de los picos y la velocidad de barrido revela el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del sistema estudiado.

En la presente tesis, los ensayos voltamétricos se realizaron en condiciones de agitación magnética, tras un período inicial de estabilización del potencial de 1200 segundos. El barrido de potencial se realizó en sentido anódico, desde el valor de potencial a circuito abierto (OCP) hasta un valor de potencial, $+V_1$. A continuación, se iniciaba el ciclo reverso, en sentido catódico, hasta un valor de potencial de $-V_2$, valor de retorno hacía el potencial a circuito abierto (potencial de menor densidad de corriente). El número de ciclos de potencial aplicados fue de 4 y la velocidad de barrido de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

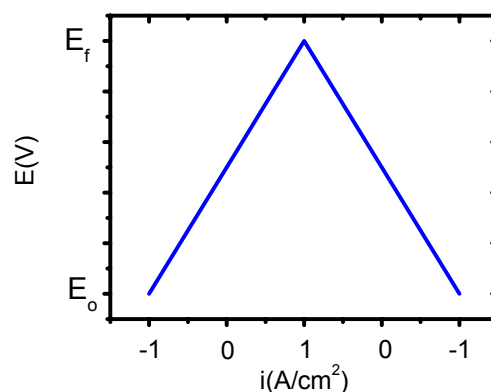


Figura 27. Forma de la función de potencial aplicada en CV

Debido a que esta técnica se ha empleado en el estudio de sistemas muy diferentes, el intervalo de barrido de potencial es distinto en cada caso. Por ello, se detallará convenientemente en cada uno de los ensayos de la sección de *Resultados y Discusión*.

II.2. Curvas potenciodinámicas

El fundamento de las curvas potenciodinámicas es análogo al descrito para la voltametría cíclica. La diferencia fundamental entre ambas, radica en la velocidad de barrido que se emplea en cada una de ellas. Mientras que la voltametría cíclica se considera un proceso de no equilibrio, ya que la velocidad de barrido aplicada es lo suficientemente rápida como para impedir que se reestablezca el equilibrio en la interfase electrodo-disolución antes de la aplicación del siguiente pulso de potencial. En la curva potenciodinámica se aplica un barrido muy lento donde la interfase electrodo-disolución recupera el equilibrio entre pulsos.

En estos ensayos la velocidad de barrido empleada fue $0.16\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. De forma general, se establece que previa a la realización de las curvas, la muestra debe estar en la solución durante 1200s, tiempo suficiente para establecer un equilibrio en la interfase reflejado por la estabilización del potencial a circuito abierto. Al igual que sucedía en el ensayo voltamétrico, el barrido de potencial dependía de cada uno de los sistemas electroquímicos evaluados recogiendo una descripción detallada de los mismos en el capítulo correspondiente.

II.3. Impedancia electroquímica

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica –EIS, en su acrónimo inglés- es una técnica de corriente alterna o de estado no estacionario. Esta técnica está basada en la teoría del análisis de circuitos eléctricos y describe la respuesta de un sistema al paso de una perturbación eléctrica, - normalmente señal de potencial- de tipo sinusoidal de pequeña amplitud -p.e. 10mV- en un amplio barrido de frecuencias -de 10MHz a 1mHz-. La señal aplicada tiene la forma,

$$E(t) = E_o \cos(\omega t)$$

Y la respuesta a esta señal de potencial, es otra señal de corriente alterna que contiene la misma frecuencia de excitación y sus armónicos, pero que difiere en los valores de amplitud y de ángulo de fase.

$$I(t) = I_o \cos(\omega t - \phi)$$

La relación entre la señal de voltaje aplicada y la corriente de la respuesta se conoce como la impedancia del sistema, Z , de igual forma que en corriente continua se define la resistencia en virtud de la ley de Ohm.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o \cos(\omega t)}{I_o \cos(\omega t - \phi)} = Z_o \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)}$$

La utilización de la espectroscopía de impedancia en sistemas electroquímicos permite identificar los mecanismos que ocurren en el sistema en su estado de equilibrio. Sin embargo, para que las medidas de impedancia puedan ser correctamente interpretadas, se han de cumplir tres condiciones fundamentales:

-Causalidad: El sistema se comporta de acuerdo con la relación causa-efecto, siendo la respuesta del mismo, debida, única y exclusivamente, a la perturbación externa aplicada sobre él.

-Linealidad: La relación entre la respuesta del sistema y la perturbación se ajustan a una expresión lineal. Dado que sólo se va a estudiar esta relación lineal, únicamente se va a considerar de la señal de respuesta el armónico fundamental que posee la misma frecuencia que la perturbación incidente.

-Estabilidad: una vez que la perturbación cesa, el sistema debe volver a su estado original.

La impedancia, es una magnitud compleja que puede representarse de distintas formas -Figura 28- La representación del diagrama de Argand, dibuja esta magnitud vectorial en el plano complejo y la caracteriza por el módulo y su argumento. En el diagrama de Nyquist, se representa la componente real de la impedancia frente a la imaginaria en función de la frecuencia empleada. Los diagramas de Bode establecen una doble representación: el módulo de la impedancia y el ángulo de fase frente a la frecuencia en escala semilogarítmica¹⁷⁹. Finalmente, los diagramas de Randles en los que la parte real de la impedancia se representa frente al inverso de la raíz cuadrada de la frecuencia.

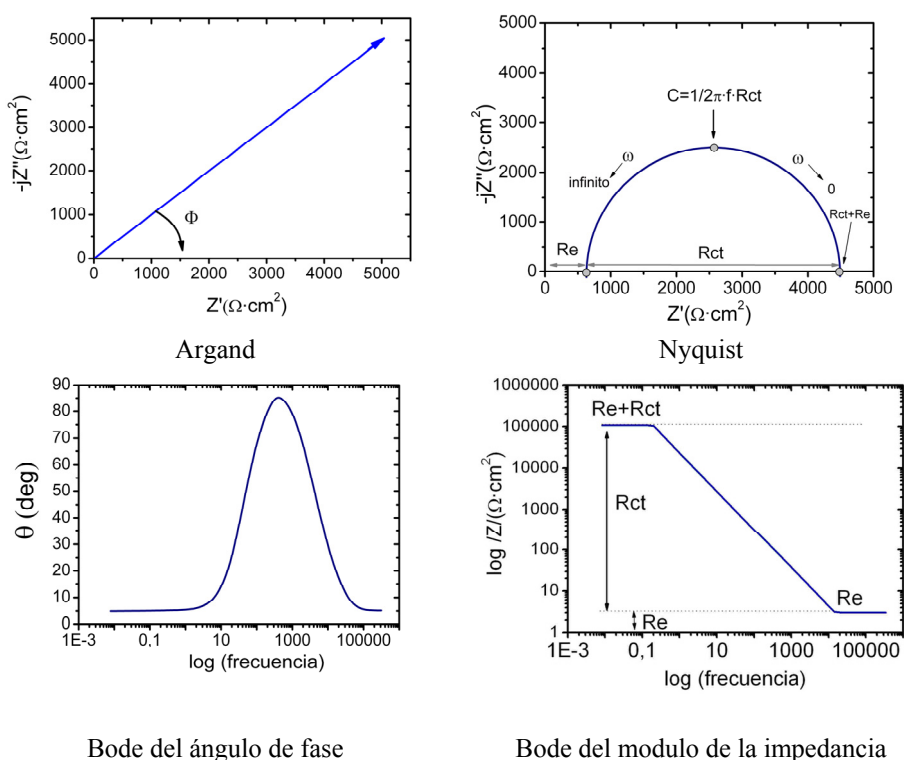


Figura 28. Diferentes gráficos para la representación de la impedancia

La técnica de la espectroscopía de impedancia es una herramienta de trabajo comúnmente utilizada en electroquímica puesto que proporciona información sobre los mecanismos que están teniendo lugar en el sistema analizado.

Su estudio y caracterización se realiza en base a la analogía que se establece entre los circuitos eléctricos y el sistema electroquímico objeto de estudio.

En principio, una disolución acuosa presenta todos dipolos distribuidos al azar siendo la fuerza media resultante, nula -principio de neutralidad-. Al introducir un metal en una solución acuosa, la concentración de iones metálicos en el medio es mucho menor que en el metal, de modo que el equilibrio de cargas de la solución se rompe. Dicho desequilibrio es el origen del gradiente de potencial químico que tiende a igualar ambas concentraciones, y que conlleva a la aparición de una carga neta en la superficie. El gradiente químico hace que los cationes del metal sean atraídos hacia la superficie del mismo, dejando en el interior del metal un exceso de electrones que provoca, por otra parte, una fuerza de origen eléctrico que tiende a tirar de ellos y apantallar su salida.

Cuando ambas fuerzas (eléctrica y química) se igualan entonces se alcanza una nueva situación de equilibrio. Por el contrario, si una de ellas es superior a la otra entonces se produce una nueva pérdida del equilibrio, y se origina una polarización del metal.

Por tanto, en las proximidades de la superficie metálica se produce una pérdida de la neutralidad eléctrica a ambos lados de la interfase. Este exceso de carga aparecido en un lado es igual al existente en el otro pero de signo contrario¹⁸⁰. El conjunto de estos dos lados cargados es lo que se conoce comúnmente por *doble capa eléctrica*, cuyo espesor medio se encuentra entre 50Å y 200Å.

El equivalente electrostático a esta reordenación de carga aparecida en la interfase metal /electrolito es un condensador de placas paralelas, premisa adoptada en todos los modelos- véase *Gouy-Champan, Stern o Debye-Hückel*- que desarrollan el concepto de doble capa eléctrica y estudian la influencia en ésta de factores como la concentración del electrolito, carga de los iones, permitividad del medio, temperatura, agitación, etc...¹⁸¹ Los valores de capacidad típicos de la doble capa de los metales en soluciones conductoras acuosas están comprendidos entre 20-50 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$.

Desde el punto de vista eléctrico, los condensadores se emplean también para representar el comportamiento de los recubrimientos (pinturas, cerámicas, etc...) depositados sobre metales sumergidos en soluciones conductoras. En este caso, el recubrimiento ejerce de separación entre las dos superficies cargadas, y típicamente, en ausencia de fallos o roturas de los recubrimientos, se le asocian valores del orden de pF¹⁸².

Todo sistema electroquímico se caracteriza también, por exhibir una resistencia u oposición al paso de la corriente. En el proceso de redistribución de cargas, mencionado anteriormente, se ha de tener en cuenta que los iones de la solución deben desplazarse en dos sentidos. Por un lado para captar los electrones del metal, y por otro para difundir hacia el seno de la disolución. Este proceso será tanto más fácil, cuanto menor sea la oposición al movimiento de cargas iónicas en la solución. O lo que es lo mismo, cuanto menor sea la *resistencia del electrolito*. Así mismo, la *resistencia de transferencia de carga*, se define como la oposición que ofrece el metal para poner en juego los electrones necesarios para efectuar las reacciones redox, que permitan la liberación de los iones a la solución o la deposición de los iones en la superficie del metal^{183,184}.

Es precisamente, este hecho de que los sistemas electroquímicos se puedan estudiar en virtud de una serie de elementos eléctricos (capacitores, resistencias, etc...), lo que permite explicar su comportamiento global. Mediante su uso, adecuadamente combinados en serie o paralelo, se construye un circuito eléctrico –circuito equivalente- capaz de explicar los fenómenos físicos que se desarrollan en los sistemas electroquímicos¹⁸⁵.

Por tanto, las ecuaciones que determinan el valor de la impedancia de cada uno de los elementos del circuito, son aplicables para describir los sistemas electroquímicos; así:

-La impedancia de un condensador es inversamente proporcional a la frecuencia y capacidad del sistema.

$$Z = \frac{\cos(\omega t)}{(C \cdot \omega \cdot j)(\cos(\omega t))} = \frac{1}{j \omega C}$$

-La impedancia de una resistencia es el propio valor de la resistencia e independiente de la frecuencia.

$$Z = R$$

Existen otros elementos eléctricos que se utilizan para simular diferentes comportamientos y cuyo significado físico no es tan intuitivo como el de los anteriores. Uno de estos elementos son las bobinas o *inductancias* –L- que son componentes eléctricos formados por un alambre aislado que se enrolla en forma de hélice con un paso igual al diámetro del alambre. Estas bobinas son capaces de almacenar energía en forma de energía magnética.

La impedancia de una inductancia está caracterizada por la ecuación:

$$Z_L = j\omega L,$$

donde L es la inductancia medida en Henry (H), cuyo valor aumenta con la frecuencia. Al igual que los condensadores, la inductancia introduce un desfase de 90° en la respuesta, pero de signo contrario al de los condensadores (-90°). En general estos comportamientos inductivos pueden darse tanto en baterías como en sistemas que se corroen y pueden aparecer tanto en el rango de las altas frecuencias como en el de las bajas.

Las causas que originan la aparición de estos fenómenos inductivos pueden ser muy variadas. En la baterías la aparición de la respuesta inductiva en altas frecuencias se asocia a efectos de: la geometría de la celda, cables y conectores; a las propiedades visco-elásticas de los electrolitos; a la textura porosa del electrodo; a reacciones en el interior de los poros; y al ferromagnetismo del material del electrodo en baterías de Ni y Ni-Cd.

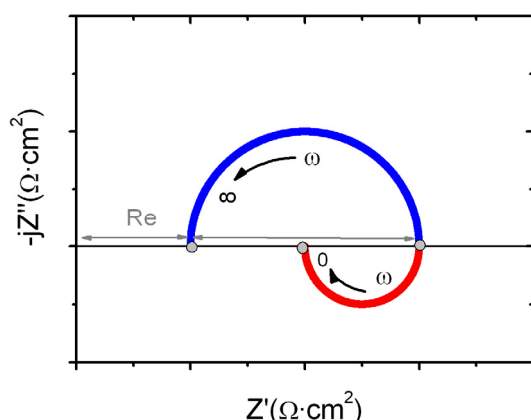


Figura 29. Diagrama de Nyquist. Efecto de la inductancia a baja frecuencia en un circuito R(QL)

Sin embargo, los arcos inductivos que aparecen en el rango de las bajas frecuencias en los sistemas que se corroen se denominan *pseudo inductancias* -Figura 29-. Ello es debido a que en una inductancia real se produce la generación de un campo magnético, los cuales no son apreciables en las medidas de impedancia obtenidas en el rango de las bajas frecuencias¹⁸⁶⁻¹⁸⁷⁻¹⁸⁸⁻¹⁸⁹⁻¹⁹⁰.

Algunas de las causas que originan este tipo de comportamiento a baja frecuencia serían: la aparición de un proceso de disolución multiescalonada producida por la adsorción de especies intermedias; desorción de un inhibidor; intercambio de iones en el interior de una película pasiva; electro-recristalización.

El desarrollo de la técnica de la impedancia electroquímica y la búsqueda de elementos eléctricos que proporcionen una explicación para el comportamiento del sistema, ha confluído en el desarrollo de elementos eléctricos, que aún no siendo comunes en la Ciencia de Teoría de Circuitos Electrónicos, permiten explicar el comportamiento de los sistemas electroquímicos, como por ejemplo efectos de rugosidad de los electrodos¹⁹¹, difusiones, etc. Así se introdujo el concepto de elemento de fase constante -CPE en su acrónimo inglés-, Warburg, cotangente hiperbólica, etc. La equivalencia entre estos elementos, diseñados para explicar comportamientos electroquímicos específicos, con los utilizados en electrónica es aún objeto de estudio. Mientras que para algunos de estos elementos, como en el Warburg, se ha demostrado que el valor de la impedancia es análogo al de un condensador en serie con una resistencia¹⁹²; en otros casos, como en los elementos de fase constante, aún no se ha demostrado cómo el valor de este elemento puede tener, por ejemplo, relación con el valor de la capacidad de un condensador eléctrico, aún cuando se acepta que para valores de $n \sim 1$ en el CPE el comportamiento es análogo a éste¹⁹³.

El *elemento de fase constante* -CPE- es un elemento que fue introducido para explicar algunas desviaciones del comportamiento ideal descrito por Randles -representado en el diagrama de Nyquist de la Figura 28-, y que aparecían con frecuencia en los sistemas reales¹⁹⁴. En general, los sistemas no se comportan como resistencias o condensadores puros, sino que dibujan depresiones o desviaciones de dicho semicírculo, las cuales pueden ser explicadas por un gran número de fenómenos, dependiendo de la naturaleza del sistema estudiado: rugosidad de la superficie¹⁹⁵, distribución de la velocidad de reacción¹⁹⁶, variación del espesor o composición¹⁹⁷ o una distribución no uniforme de la corriente^{198,199}. Para poder explicar esta inhomogeneidad de las propiedades, y las desviaciones respecto del comportamiento ideal fue necesario introducir el concepto de CPE.

De acuerdo con Brug²⁰⁰, la expresión matemática de la impedancia de un elemento de fase constante se define por

$$\frac{1}{Z} = Y = Q^o \cdot (j\omega)^n$$

donde Q_0 es el valor numérico de la admitancia para la $\omega=1\text{rad/s}$ dado en unidades de S·s (Siemens por segundo).

De esta expresión se deduce que el ángulo de fase de un CPE es independiente de la frecuencia y tiene un valor de $-(90^\circ \cdot n)$ grados, de ahí el nombre de elemento de fase constante. Cuando $n=1.0$ la impedancia es la misma que la obtenida para los condensadores puros. Cuando $n \leq 1.0$, el comportamiento del CPE es similar al del condensador pero en este caso el ángulo de fase no es constante para todo el rango de frecuencias y presenta un valor inferior a 90° . Cuando $n=0$, el comportamiento del sistema corresponde al de una resistencia, mientras que para $n=-1$ es una inductancia, y $n=0.5$ es un elemento de Warburg.

Una clase de procesos que se dan con frecuencia en los sistemas electroquímicos son los procesos de difusión, como resultado de la existencia de fenómenos de transporte de masa. En estos casos la señal de potencial no depende únicamente de la corriente sino también, de la concentración de especies, y se define como:

$$E = f(i, C_s)$$

donde i es la corriente y C_s es la concentración de especies que difunden.

De modo que la respuesta del electrodo a una señal dependiente del tiempo, es decir de la frecuencia de ensayo, puede expresarse como:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{C_s} \cdot \frac{\partial i}{\partial t} + \left(\frac{\partial E}{\partial C_s} \right)_i \cdot \frac{\partial C_s}{\partial t}$$

El elemento más convencional para simular los fenómenos de transporte que tiene lugar en los sistemas electroquímicos, es el *Warburg*. Este elemento representa la transferencia de masa que ocurre a través de la capa de Nernst en la interfase del sistema electrodo/electrolito. Cuando una señal de corriente se aplica a un electrodo, las especies implicadas en las reacciones redox han de desplazarse hacia el electrodo o hacia la solución. El transporte puede ocurrir por migración, convección o difusión. Suponiendo que el movimiento de las especies está controlado por fenómenos de difusión, se creará una barrera difusiva o capa de Nernst en la interfase metal /electrolito que limitará la velocidad de la reacción. La simulación de este fenómeno de difusión acoplado a la transferencia de carga que se pone en juego en la interfase, se puede expresar como

una combinación en serie de la impedancia de una resistencia y un condensador, cuya expresión matemática es la siguiente.

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C_s}$$

Y se puede demostrar²⁰¹ que es igual a

$$Z = R + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} + \frac{\sigma}{j\omega^{1/2}}$$

siendo σ , el coeficiente de difusión.

La suma de estos dos términos es una simple componente resistiva, cuyo valor es muy pequeño para densidades de corriente altas y una reactancia que puede ser definida como una “resistencia dependiente de la frecuencia”¹⁷⁷. Esta reactancia especial se denomina impedancia de Warburg - Z_w -. Cuando R_{ct} tiende a cero, la impedancia global del sistema es:

$$|Z_w| = \sqrt{\left(\frac{\sigma}{\omega^{1/2}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma}{j\omega^{1/2}}\right)^2} = \sigma \sqrt{\frac{2}{\omega}}$$

Habitualmente el coeficiente σ se define en función de la admitancia del sistema, según la expresión:

$$\sigma = \frac{1}{Y_o \sqrt{2}}$$

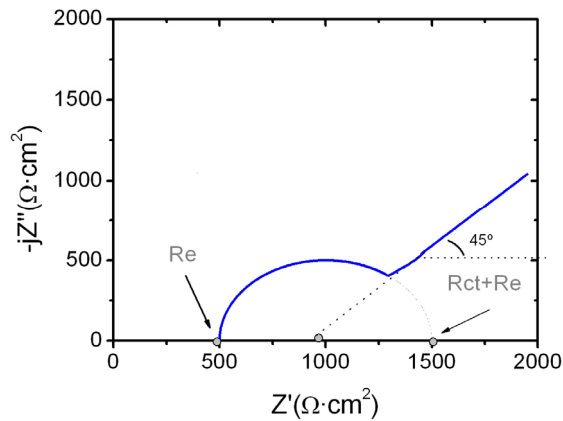


Figura 30. Diagrama de impedancia de Nyquist para un circuito $R[(Q[RW])]$.

Se puede comprobar que tanto la parte real como la parte imaginaria de la impedancia de Warburg son iguales, por lo que la presencia de un proceso de difusión de tipo Warburg se manifiesta en el diagrama de Nyquist por un ángulo de fase de $\pi/4(45^\circ)$ -Figura 30-.

La relación entre el valor de R_{ct} y Z_w en función de σ , para cualquier frecuencia, es una medida del balance entre el control cinético y el control por difusión. De forma general se puede predecir que:

- $R_{ct} / \sigma > 10$. Proceso controlado por transferencia de carga.
- $R_{ct} / \sigma < 0.1$. Proceso controlado por difusión
- $R_{ct} / \sigma \approx 1$. Proceso mixto controlado por transferencia de carga y difusión.

Sin embargo, además del Warburg existen otros elementos, como la *cotangente hiperbólica* -O- y la *tangente hiperbólica* -T-, que se emplean para representar la difusión en capa finita. Ambos elementos se utilizan para representar un transporte anormal de las sustancias como resultado de la presencia de barreras, capas, obstáculos, etc... que bloquean, dificultan o modifican la llegada de las sustancias al electrodo metálico.

Generalmente, en la bibliografía se suele asociar la impedancia de Warburg a los procesos de difusión ocurridos en electrodos planos, mientras que la impedancia O y T se emplean para electrodos porosos. Sin embargo, la verdadera diferencia entre estas tres clases de difusión reside en la geometría de los caminos que deben recorrer las especies (anchura y longitud) y el grado de impedimento, dificultad o bloqueo que encuentran las especies para difundir.

La impedancia de la cotangente hiperbólica se define mediante la siguiente expresión:

$$Z_o(\omega) = \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right] \tanh[B \sqrt{j\omega}]$$

donde Y_0 es análogo al descrito para la impedancia de Warburg, y se emplea para determinar los coeficientes de difusión de las especies móviles.

El parámetro B es la constante de tiempo, asociado al tiempo necesario para que dichas especies atraviesen la capa o barrera. Este parámetro se define según la expresión:

$$B = \frac{\sigma}{\sqrt{D}}$$

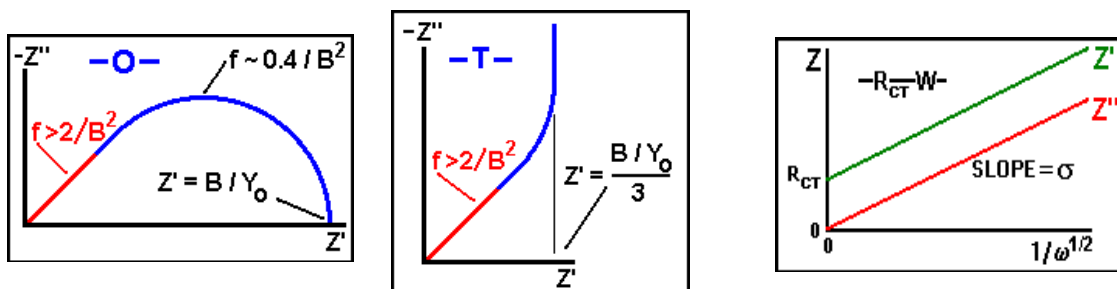


Figura 31. Diagramas de Nyquist para diferentes clases de difusión

Para frecuencias altas- medias, el valor de la función \tanh se aproxima a uno, y la impedancia es igual a la descrita por un Warburg. La forma de los diagramas de impedancia de Nyquist es a altas frecuencias igual para ambos elementos difusivos -Figura 31-.

Un ejemplo de este tipo de comportamiento de difusión en capa finita representado por la cotangente hiperbólica es el descrito por Boukamp y Boillot²⁰²⁻²⁰³, quienes describen este tipo de difusión en electrodos de disco rotatorio. Este electrodo al estar sometido a una rotación a alta velocidad, reduce el tamaño de la barrera de difusión de Nernst al mínimo, lo que se conoce capa límite, y la mantiene durante el ensayo. En estas condiciones, cuando se aplica la señal de perturbación -voltaje o corriente- el tiempo que requieren las especies para atravesar la capa límite, es a bajas frecuencias mucho menor, que el tiempo necesario para la realización de la medida. Para altas-medias frecuencias, esto no se cumple, y el tiempo para completar el ensayo a esas frecuencias es menor que el tiempo requerido para la difusión, describiéndose así el comportamiento de la cotangente hiperbólica.

Otros autores como Paasch²⁰⁴ emplean la cotangente hiperbólica para discutir la difusión en membranas. Este autor demuestra matemáticamente como esta impedancia aparece cuando se trabaja con membranas porosas que imponen un flujo constante de concentración de una sustancia a través de la red de poros. La especie que difunde a bajas frecuencias, requiere de menor tiempo para atravesarla que el necesario para la medida.

Finalmente, el otro elemento utilizado para describir los fenómenos de difusión en capa finita, tanto en electrodos porosos como planos, es la tangente hiperbólica, cuya impedancia se define matemáticamente de la siguiente manera:

$$\bar{Z}(\omega) = \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right] \coth[B\sqrt{j\omega}]$$

donde Y_0 y B , son la admitancia y la constante de tiempo del sistema respectivamente. Gráficamente se comprueba, que a alta frecuencia, la representación de la impedancia es análoga a una difusión de Warburg. Esto es debido a que a dichos valores el valor del argumento de la cotangente tiende a uno.

En electrodos planos, este tipo de difusión es característica de las baterías, donde una especie que tiene que difundir acaba por agotarse por no ser reemplazada en el electrolito. Este agotamiento

promueve la aparición de un condensador entre el seno de la solución y la superficie del electrodo, donde el dieléctrico estaría formado por la propia capa de Nerst²⁰⁵.

Los artículos más relevantes en electrodos porosos relativos a este comportamiento tipo tangente hiperbólica, son los descritos por R. de Levi^{206,191}. Este autor demostró que al resolver las leyes de Fick, imponiendo la condición de que las especies difunden en poros estrechos que cumplen la condición de que la capacidad de penetración del electrolito (λ) en ellos es al menos tres veces menor que la longitud del poro (l), se obtiene esta clase de impedancia.

$$l > 3\lambda$$

Así, para frecuencias altas-medias, se recoge un diagrama de Nyquist como el que corresponde a la difusión de especies a través de la capa de Nernst; mientras que a bajas frecuencias, se obtiene la respuesta del fondo de la pared del poro. Los trabajos de Levi refieren a su vez, como se puede ir modificando esta impedancia en función de la morfología de los poros²⁰⁷.

En la presente tesis los ensayos de impedancia electroquímica se realizaron en una solución de NaCl 0.03M, en muestras con un área expuesta de 1cm^2 , utilizando una señal de voltaje de 3.53mV(r.m.s.) , un barrido de frecuencias de 50KHz a 10mHz., y tomando 10 puntos por década. Las simulaciones y definiciones de los circuitos equivalentes se realizaron con el programa EQUIVCRT versión 4.55, diseñado por Bernard A. Boukamp. El criterio de validación de la calidad de la simulación, se basa en la aceptación de errores relativos menores del 10% en cada parámetro, y un valor de χ^2 inferior a $1 \cdot 10^{-3}$.

III. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.

III.1. Microscopía óptica y electrónica

La caracterización de las muestras mediante microscopía óptica se realizó mediante un microscopio Olympus PME-3 al cual se encuentra acoplada una cámara MOTIC para la captura de imágenes.

La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido –SEM- y de dispersión de energía –EDS- se realizó en un microscopio electrónico de barrido -JEOL 6500F- con cañón de electrones de emisión de campo -ZrO₂/W Schottky-.

El análisis de la superficie de las muestras no requirió una especial preparación. Por el contrario, para el análisis de las secciones transversales, se procedió al corte con disco de diamante, embutición en baquelita y posterior desbastado y pulido de las muestras.

El tratamiento digital de las imágenes que se presenta en la presente tesis se realizó con el programa de análisis del propio microscopio electrónico de barrido, INCA, donde la imagen es adquirida con una escala de color denominada “thermoscale”.

III.2. Difracción de RX (XRD)

Esta técnica de análisis se empleó para determinar la composición estequiométrica del recubrimiento. Cada compuesto produce un difractograma característico de su composición y estequiometría en el que se pueden distinguir los picos correspondientes a las fases o compuestos que lo constituyen. La intensidad de los picos dependerá de la proporción en que éstos se encuentren²⁰⁸.

El análisis de difracción de rayos X se realizó mediante un difractómetro Siemens D5000 con ánodo de cobre y filtrado de níquel constituido por un generador K710D. La radiación utilizada en los ensayos ha sido la CuK_α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$). El cálculo de los picos asociados se ha realizado usando las correspondientes fichas -JCPDS No. 11-0065, JCPDS No.35-0803 y JCPDS NO. 06-0694 - establecidas por el Joint Committee for Powder Diffraction Studies -JCPDS-.

III.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS o ESCA (Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico), proporciona información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en la superficie, excepto H y He. Sus principales aplicaciones son la identificación de todos los elementos presentes en concentraciones mayores al 0.1%. y la determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10\%$). También proporciona información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc. Y permite obtener perfiles de profundidad de forma no-destructiva en un espesor de 10 nm.

Esta técnica se empleó para determinar la naturaleza de los compuestos formados durante el proceso de decapado. El equipo utilizado fue FISONs de análisis de superficies XPS/AES, con

una estación de bombeo VG Microtech MT500. Se empleó una fuente de rayos X con ánodo de Mg(Línea $K_{\alpha 1,2}$ a 1245.6eV) operando a 115KV y 20mA. Las medidas se realizaron en condiciones de ultra alto vacío. Los espectros se registraron mediante un analizador hemisférico de energías, VG-CLAM. Como pico de referencia para corregir los efectos de carga se ha tomado el pico del C 1s, localizado a energías de enlace de 284.8 eV.

Para detectar diferencias a lo largo del espesor se realizan decapados iónicos mediante el bombardeo con iones de argón a un voltaje de 5KV y con una corriente de emisión de 10mA, durante tiempos que llegan a los 30 minutos.

IV. ANÁLISIS DE LAS SOLUCIONES RESIDUALES

IV.1. Espectrofotometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplado por Inducción (ICP- MS).

El ICP es un tipo de espectrofotómetro de emisión atómica. La muestra a analizar se introduce en un plasma no combustivo, generado por argón, en un campo magnético oscilante que llega a temperaturas de hasta 10000°C. A esa temperatura se excitan los electrones de los átomos, incluidos los no metálicos. Cuando los átomos en el plasma vuelven a su estado fundamental liberan su energía en forma de radiación cuyas longitudes de onda son características del tipo de átomo. Cada uno de ellos tiene líneas de emisión o resonancias propias. Mediante el empleo de elementos dispersivos (redes de difracción) se puede descomponer la luz del plasma en todos los colores que la componen e identificar las resonancias características de los elementos químicos presentes. Estos equipos de análisis suelen acoplarse a espectrómetros de masa (se ahí su denominación ICP-masa). Los átomos del plasma se introducen en un sistema de alto vacío y se ionizan mediante una descarga eléctrica. Luego, son acelerados y deflectados por campos eléctricos y magnéticos, de modo que el lugar en que impacten sobre el detector depende de su masa.

El equipo utilizado para el análisis de las soluciones de decapado es un ELAN 6000 (Perking Elmer, SCIEEX, Ontario, Canadá), con nebulizador de flujo cruzado. Después de optimizar los parámetros (potencia del generador, flujo de Ar de nebulización, voltaje de lentes y alimentación del detector dual), se realizó la calibración utilizando una serie de seis soluciones con contenidos de cromo comprendidos entre 0.1 y 100ppb. Las soluciones se midieron por triplicado y realizando cuatro medidas por réplica. Debido al alto contenido en sales presente en las muestras originales (1 M NaOH) se procedió a diluir las soluciones en la proporción 2/100, con el fin de

tener, en todos los casos, una concentración total de sales inferior al 0.1% m/V). El límite de determinación del método, teniendo en cuenta las diluciones realizadas, se establece en 5 ppb.

IV.2. Cromatografía iónica.

La Cromatografía Iónica es una variante de la Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC)²⁰⁹. Es un método eficaz para la separación y determinación de iones, basado en el uso de resinas de intercambio iónico. Cuando una muestra iónica atraviesa la resina, los iones presentes sufren una separación debido a las diferentes retenciones ocurridas al interactuar con la fase fija de las columnas analíticas. Una vez separada, la muestra pasa a través de un detector (conductimétrico, amperométrico, UV...) donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención. El resultado son unos cromatogramas donde la posición de los máximos nos indica el tipo de ión presente y su área indica la cantidad de dicho ión.

Esta técnica se ha utilizado para determinar la determinación de la concentración de cromo hexavalente en las soluciones de decapado, antes y después del proceso. El equipo utilizado fue un cromatógrafo Metrohm Modelo 790 Personal IC con supresión química. La columna utilizada, Metrosep A Supp 5, está compuesta por alcoholes polivinílicos y grupos amonio cuaternarios, con un empaquetamiento compacto de partículas de tamaño 5 μm . Las dimensiones de la columna son: 4.0 x 100 mm. El rango de pH de trabajo de la columna está comprendido entre 3 y 13. Por tanto, aquellas soluciones cuyo pH se encontraba fuera del mismo se ajustaron en dicho rango, con solución 1M NaOH o con 1N HCl. Como supresor se utilizó una solución de H_2SO_4 con una concentración de 2 g/l. La solución de eluyente era una mezcla de Na_2CO_3 (339mg/l) y NaHCO_3 (84mg/l). La presión de trabajo fue de 0.7MPa (70bar) y el flujo del eluyente a la entrada de la columna se fijó en 0.7ml/min. El límite de determinación del método, se establece en 0.2ppm.

La columna se calibró con patrones de ión cromato preparados a partir de una solución Standard de 1000 ppm (Pertipur, Merck). Se prepararon patrones de 100, 50, 25, 10, 5 y 1ppm. El tiempo de retención del ión cromato en la columna fue de $19 \pm 3.8\%$ minutos.

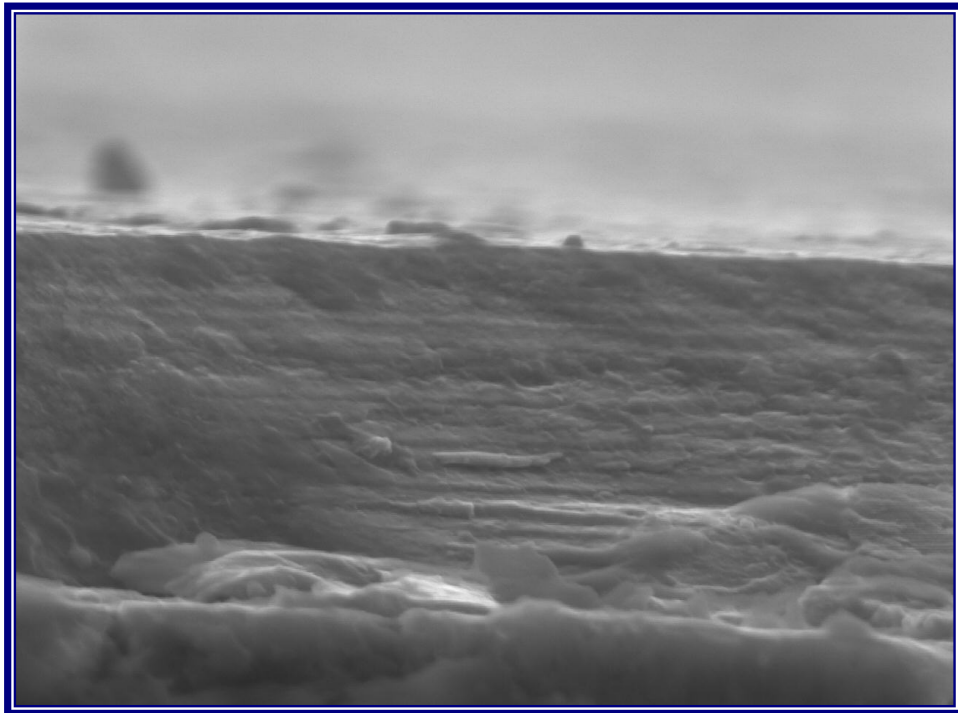
Para la determinación del contenido en cromato, Cr(VI), en las diferentes soluciones, se inyectó en la columna un volumen de muestra de 20 μl en cada una de las determinaciones realizadas. En cada caso, se hizo un barrido de 30min tras el cual se obtuvieron los valores de concentración de ión cromo (VI).

IV.3. Medida del potencial y pH de las soluciones.

Los valores del pH y potencial (E) se determinaron con un pH-metro Crison, Modelo Digilab 517 utilizando un electrodo combinado Ag/AgCl (Crison 5803). Todos los valores de potencial señalados en el capítulo VI, están referidos a la escala de hidrógeno –SHE-.

*Nuevo proceso de eliminación de recubrimientos de CrN depositados por PVD:
desarrollo, caracterización, aplicación industrial y tratamiento de los residuos generados*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



CAPITULO I

CONSIDERACIONES REDOX DEL PROCESO DE DECAPADO QUIMICO: ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN

El proceso de decapado químico descrito por N. Watson establece la posibilidad de eliminación de los recubrimientos de CrN bajo ciertas condiciones de temperatura y agitación. Sin embargo no establece el mecanismo por el cuál dicho proceso tiene lugar en determinadas condiciones y en otras no. El presente capítulo ahonda en dicho conocimiento, estableciendo los procesos redox que ocurren a los distintos potenciales, como punto de partida para establecer un método alternativo de decapado electroquímico

Inicialmente se procedió al análisis de los procesos redox implicados en el proceso de decapado químico del CrN mediante la aplicación de la voltametría cíclica. Estos ensayos permiten la determinación de los procesos electroquímicos que tienen lugar durante la polarización del sistema para identificar y/o distinguir aquéllos que tienen lugar en el recubrimiento de CrN de los que ocurren del medio. Para ello se realizaron los ensayos voltamétricos del nitruro de cromo en la solución oxidante de permanganato donde se realizan los decapados químicos; de dicha solución en un electrodo inerte de Pt-Rh y; finalmente, del recubrimiento en una solución del mismo pH pero sin agente oxidante. Identificando así, todos los picos de oxidación-reducción del sistema en estudio, y discriminando los correspondientes a los cambios del medio de decapado de los correspondientes al recubrimiento de CrN.

Las condiciones experimentales en las que se realizan estos ensayos conllevan un inicio del barrido de potencial en sentido anódico, desde el valor de potencial a circuito abierto hasta alcanzar un valor de +0.7V vs. SCE. A continuación, comienza el ciclo reverso en sentido catódico hasta un valor de potencial de -0.7V. vs. SCE, potencial desde el cual, el barrido retorna hacia el valor del potencial a circuito abierto (potencial de menor densidad de corriente). Este ciclo de barrido de potenciales se repite continuamente hasta completar 4 ciclos completos. La velocidad de barrido es de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Primero se estudió el comportamiento del recubrimiento de nitruro de cromo en la solución de permanganato, cuyo voltamograma se recoge en la Figura 32. En los ciclos catódicos se distinguen tres máximos de corriente localizados en los siguientes potenciales: 0.345V, 0.043V y -0.387V, respectivamente.

Por el contrario, en los barridos anódicos, los picos asociados a los procesos de oxidación se resuelven con más dificultad que los descritos para los procesos de reducción. No obstante, se distingue con claridad un pico achatado situado en -0.052V y un aumento progresivo de corriente desde +0.350V. A potenciales superiores a +0.600V se observa la evolución de gas en la solución que se acentúa más cuanto mayor es el valor del potencial. Una vez finalizado el ensayo, sobre la superficie de la probeta se observaba la aparición de un depósito de color marrón.

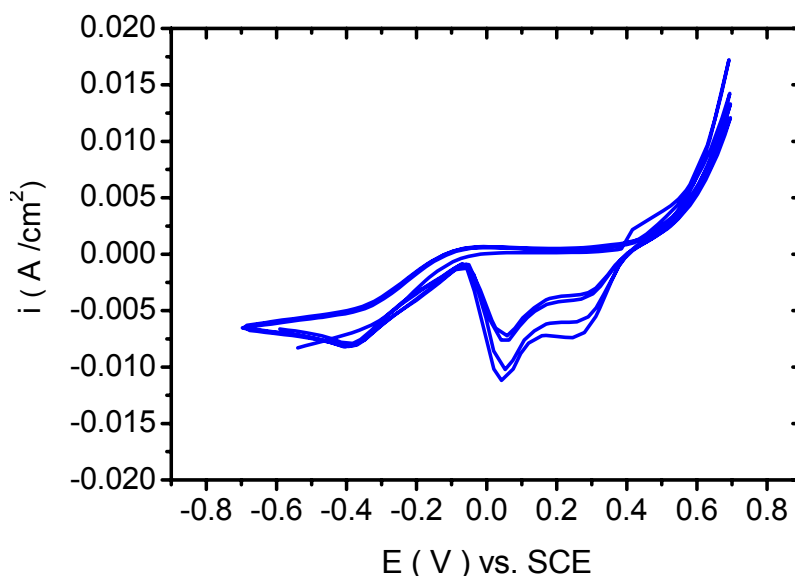


Figura 32. Voltamograma del CrN en la solución oxidante. Velocidad de barrido: $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Las posiciones de todos los picos descritos se mantiene durante los ciclos posteriores, pero los valores de la intensidad varían en cada uno de ellos. La intensidad de los picos de reducción situados en 0.345V y 0.043V disminuye con el número de barridos, mientras que la asociada al pico de reducción localizado en -0.387V y al pico de oxidación descrito en -0.052V , no varía durante todo el ensayo.

La interpretación de estos voltamogramas resulta bastante compleja puesto que junto con los procesos de oxidación-reducción del CrN tienen lugar los procesos redox del medio. Por ello, con el objetivo de separar los procesos redox debidos exclusivamente al medio, de los relacionados con los del recubrimiento, se llevó a cabo el estudio voltamétrico de la solución de permanganato en un electrodo inerte de Pt-Rh, Figura 33.

En dicha Figura 33 se aprecia un voltagrama complejo debido a la rica química redox del manganeso que conlleva múltiples transiciones entre las diferentes especies. En los ciclos catódicos se distinguen tres máximos de corriente situados en 0.325V , 0.041V y a -0.386V , respectivamente. Pero en los ciclos anódicos, los picos asociados a los procesos de oxidación se resuelven con mayor dificultad.

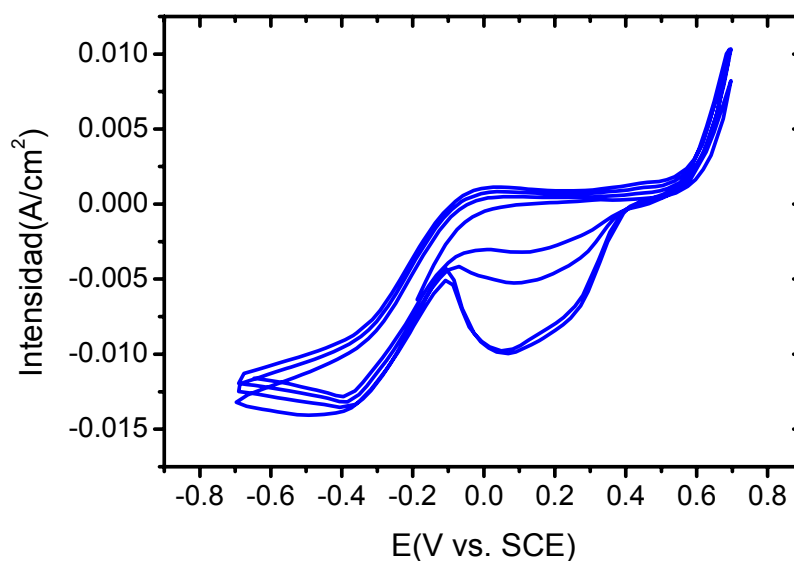


Figura 33. Voltamograma de un hilo de Pt-Rh en la disolución de estudio. Velocidad de barrido: $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

No obstante, se puede distinguir un pico achatado situado entre -0.09V y 0.150V , seguido de otro localizado en $+0.42\text{V}$. A continuación, a partir de 0.590V , se describe un importante aumento de corriente acompañado del desprendimiento de gas en la superficie de la probeta.

A medida que el número de barridos aumenta, la intensidad de los picos de reducción disminuye, y, los máximos que inicialmente estaban situados en 0.325V y 0.041V dan lugar a un único pico más ancho localizado en 0.132V . La intensidad de los picos de oxidación, al contrario de lo ocurrido en los de reducción, aumenta con el número de barridos.

A pesar de que una exhaustiva caracterización de los procesos redox que están teniendo lugar requeriría la utilización de técnicas de análisis como balanza de cuarzo, impedancia, análisis de las especies in situ mediante Raman, etc...; mediante los voltamogramas realizados es posible identificar algunos de los picos con los correspondientes a los procesos redox descritos por Messaoudi, Filipe y Hu^{210-211,212} para soluciones de permanganato.

Los picos catódicos están asociados a la reducción de las especies de manganeso de la solución. El primero, situado en 0.325V , es consecuencia de la reducción de la especie permanganato - MnO_4^- - a dióxido de manganeso - MnO_2^- -. Esta especie, cuya solubilidad es muy baja, se transforma en Mn_2O_3 en potenciales próximos a 0.050V , por tanto la señal proveniente de esta

reacción estaría descrita en 0.041V. Finalmente, el pico catódico localizado a -0.386V, y asociado con el pico anódico descrito en potenciales próximos a 0V, según Messaoudi²¹⁰, podría estar relacionado con la transformación de la especie de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 . Estos resultados indican la elevada actividad oxidante del permanganato, la cual se resuelve a potenciales inferiores a 0.415V.

Respecto a los picos anódicos, el primero, descrito entre -0.09V y +0.150V se asocia a la contribución de dos reacciones, la transformación de especies de Mn_3O_4 a Mn_2O_3 (~0V) y la correspondiente evolución de Mn_2O_3 a MnO_2 (~0.150V). Finalmente, a partir de 0.6V, tiene lugar junto la evolución de oxígeno, la disolución de las especies de manganeso MnO_4^{2-} y MnO_4^- .

Una vez determinados cuales son los procesos redox asociados exclusivamente a la solución, se analizó el comportamiento electroquímico del recubrimiento en una solución sin agente oxidante pero con mismo pH, con el fin de interpretar los procesos redox ocurridos en el CrN exclusivamente.

Para ello se realizaron los voltamogramas del CrN en una solución de hidróxido potásico 40g/l (Figura 34). Esta solución es la base de la empleada en el proceso de decapado químico pero sin la contribución del oxidante, de modo que permite estudiar, exclusivamente, los procesos redox asociados a la polarización del recubrimiento sin que estos estén enmascarados por la actividad del agente oxidante.

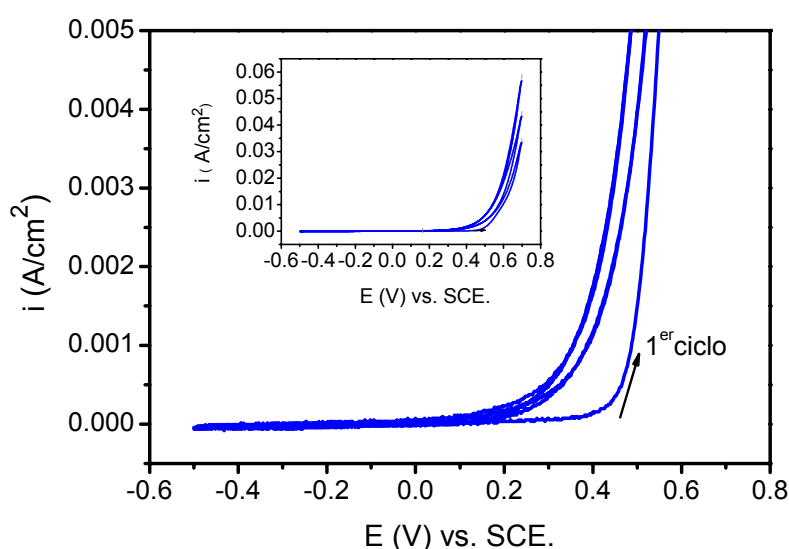


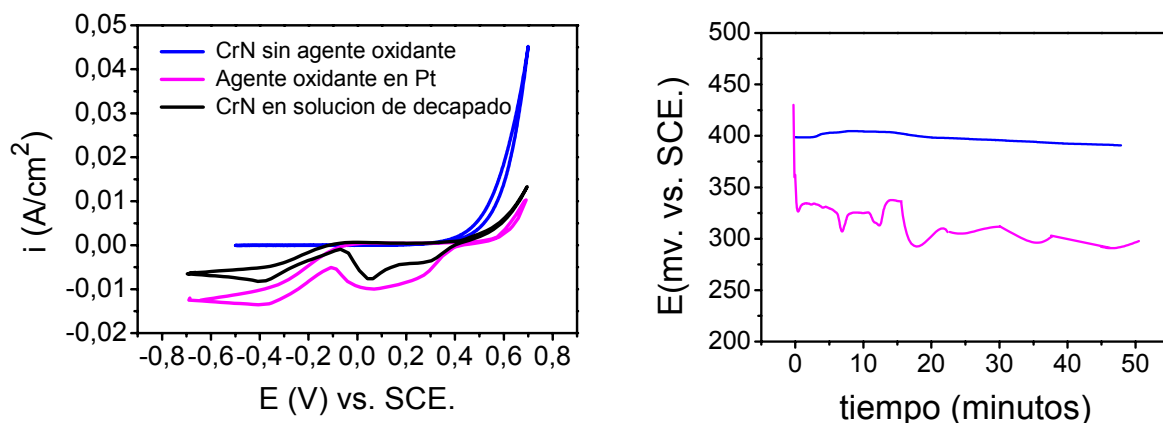
Figura 34. Voltamograma del CrN en la solución de KOH 40g/l. Velocidad de barrido: $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

La polarización aplicada es análoga a la utilizada en los ensayos anteriores. Tras 1200 segundos de espera para la estabilización del potencial a circuito abierto se obtiene un valor de potencial de -0.198V vs. SCE. A partir de ese valor y barriendo en sentido anódico, la intensidad se mantiene constante hasta un valor de potencial de $+0.200\text{ V}$ vs. SCE. A continuación, en el rango de potenciales comprendido entre $+0.200\text{V}$ y $+0.400\text{V}$, la curva describe un aumento de intensidad de unos $0.0088\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{V}$ de polarización. Finalmente, en el intervalo de potencial entre $+0.400\text{V}$ y $+0.550\text{V}$, se describe un brusco aumento de la intensidad caracterizado por una pendiente del orden de $0,29\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{V}$ de polarización. El barrido reverso discurre por el mismo camino revelando un comportamiento reversible.

En los ciclos posteriores esta respuesta es ligeramente distinta a la descrita en los barridos previos, debido a que la superficie va variando en cada uno de ellos, de modo que la energía de activación necesaria para cada reacción es menor.

Además, es importante destacar que en potenciales mayores a $+0.4\text{ V}$, aparece un halo amarillo alrededor del área de trabajo. Posteriormente, según aumenta la polarización, debido a la aparición de burbujas correspondientes a la descomposición del medio, dicho halo se difumina. En principio, esta coloración amarillenta podría ser consecuencia de la formación de cromatos en medios básicos, los cuáles se forman a potenciales muy anódicos del orden de 0.3V^{209} .

Por tanto, de los diferentes voltamogramas obtenidos se puede concluir que la química oxidante del permanganato se pone en juego en potenciales inferiores a $+0.400\text{V}$, ya que para potenciales más nobles no se detecta ningún pico catódico correspondiente a la reducción del oxidante. La comparación de este voltamograma con el registrado para el recubrimiento en la solución de permanganato, Figura 35a, pone de manifiesto la alta actividad redox del permanganato, ya que los picos de reducción del oxidante aparecen en el voltamograma del CrN como una importante contribución. La principal diferencia entre ambos voltagramas reside en la intensidad de cada uno de los picos, pero no en el número ni en su posición. Finalmente, el análisis del voltamograma del recubrimiento en la solución sin agentes oxidantes, indica que la disolución del CrN tiene lugar a partir de un valor de potencial de $+0.2\text{V}$ vs. SCE, y que la cinética de disolución aumenta a partir de un valor de potencial de $+0.350\text{V}$ vs. SCE.



a) Comparación del segundo ciclo de las ciclovoltametrías realizadas

b) Potencial a circuito abierto del CrN en la oxidación vía química. Con agitación y temperatura (azul) sin agitación y a temperatura ambiente (rosa)

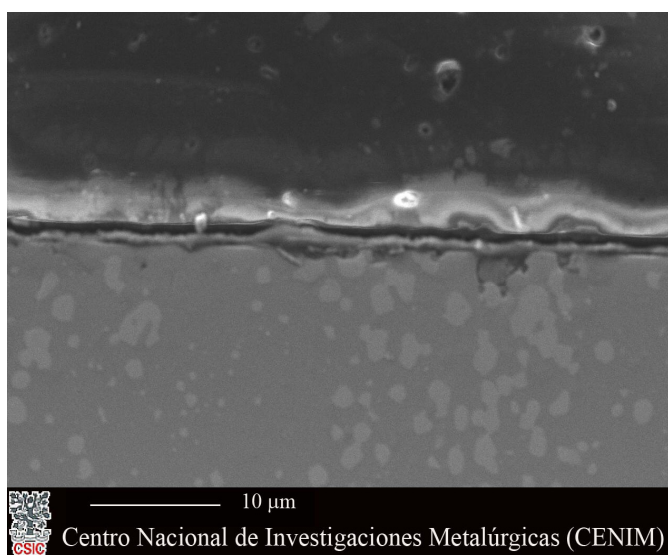
Figura 35. Datos comparativos de diversos ensayos.

Todos estos resultados nos permiten explicar porqué se produce el decapado químico. Dado que el potencial a circuito abierto del CrN -Figura 35b-, en la solución de permanganato es estable en un valor de $E \gg +0.200V$, la oxidación del recubrimiento del CrN se encuentra favorecida. Sin embargo, como en dicho intervalo de potencial también tiene lugar la reducción del permanganato $-E < +0.40V-$, éste se deposita sobre la superficie de la muestra en forma de un óxido marrón, obstaculizando la oxidación del CrN. De ahí que en condiciones estáticas el método químico no fuese eficaz. Por el contrario, cuando el proceso se realiza en condiciones de agitación y temperatura, el potencial de circuito abierto del sistema se sitúa en $+0.400V$. En dicho rango la reducción del permanganato se halla cinéticamente impedida frente a la oxidación del recubrimiento que se encuentra mucho más favorecida que en el caso anterior. Explicando la eficacia del decapado químico descrito por N. Watson.

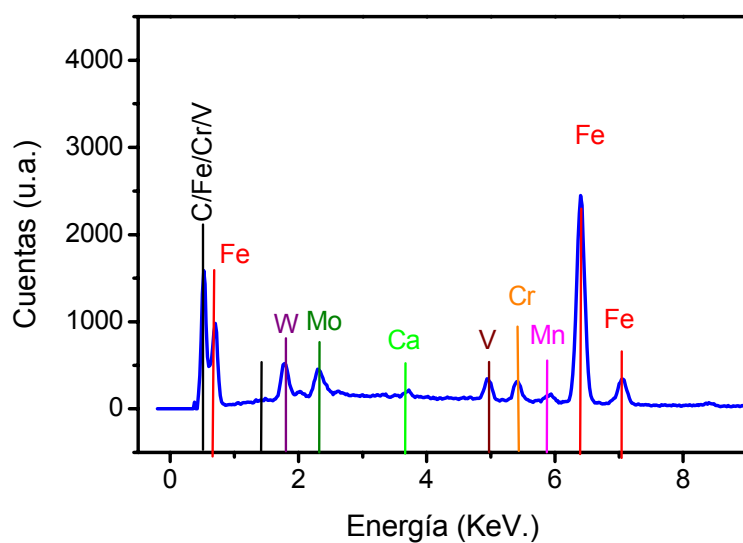
Por tanto, se puede concluir que las condiciones óptimas para la disolución química del recubrimiento, descritas en la bibliografía -aplicación de agitación magnética y ultrasónica en combinación con temperaturas de $40^{\circ}C-$, son consecuencia de la ralentización de la cinética de reducción de permanganato y del aumento de la cinética de oxidación del CrN.



a) Aspecto superficial



b) Corte transversal



c) Espectro EDS de la zona marcada en amarillo de la imagen (a)

Figura 36. Diferentes análisis de una probeta de CrN tras haber sido decapada químicamente.

El tiempo promedio establecido para la completa eliminación de un recubrimiento de CrN con espesores de 1,5 μ m fue predeterminado en 40 minutos. Sin embargo, como se observa en la Figura 35b, ni durante, ni tras el proceso de decapado se manifiestan cambios en el potencial a circuito abierto del sistema. Por tanto, dicho parámetro no puede ser utilizado para detectar el final del proceso de decapado del recubrimiento.

Ello es consecuencia de la alta actividad electroquímica del permanganato que enmascara posibles diferencias de potencial existentes entre CrN y el acero, de modo que aún habiendo sido eliminado el recubrimiento, el potencial a circuito abierto se mantiene en un valor de $\sim 0.320V$. Tampoco se registran cambios en el pH, conductividad o temperatura, parámetros físicos también monitorizados por Watson. Esta falta de sensibilidad para distinguir el final del decapado provoca la aparición de un ataque en el sustrato como consecuencia de su sobreexposición en la solución.

En la Figura 36, se recoge el aspecto superficial y el corte transversal de las muestras decapadas químicamente durante 40 minutos. En la imagen SEM del corte transversal -Figura 36b- se aprecia que el recubrimiento se ha eliminado, pero también se distingue con claridad la formación de picaduras debido a la disolución de los carburos presentes en su estructura. Además junto a estas zonas atacadas aparecen manchas en la superficie del acero, cuyo análisis EDS revela presencia de restos de manganeso procedentes del medio utilizado.

El proceso de decapado químico que emplea soluciones con agentes oxidantes es un método que ha demostrado ser relativamente eficaz y rápido^{167,170}. Hasta ahora, se conocían las condiciones experimentales apropiadas para que el proceso tuviera lugar de un modo adecuado, pero ningún autor había realizado un estudio acerca del mecanismo de decapado que justificará el porqué se elimina el recubrimiento, y cómo influyen sobre dicho sistema los parámetros físicos de agitación y temperatura. Establecer y comprender los mecanismos y reacciones que ocurren durante el decapado químico ha sido clave no sólo para entender los resultados obtenidos por otros autores, sino también como paso previo para el desarrollo de nuevos procesos de decapado, como el decapado electroquímico, capaz de superar los inconvenientes del decapado químico.

CAPITULO II

**APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DISOLUCIÓN DE
RECUBRIMIENTOS DE CrN: DESARROLLO DE NUEVOS MÉTODOS DE
DECAPADO**

La determinación del mecanismo por el cual se produce la eliminación química del nitruro de cromo, abre la puerta a la aplicación de las técnicas electroquímicas. Una vez identificados los potenciales de oxidación y disolución del CrN mediante los voltamogramas descritos en el Capítulo I, se puede imponer la polarización requerida, bien con una corriente fija -método galvanostático-; o bien, mediante un potencial constante -método potencioestático-.

En el presente capítulo se demuestra que la aplicación de una polarización externa, induce la oxidación y posterior disolución del recubrimiento. Este método permite además un exhaustivo control del proceso, identificando las reacciones que tienen lugar. La alta sensibilidad de la técnica permite identificar el espesor y la composición estequiométrica del recubrimiento, y lo que es más importante, permite controlar el punto final del proceso decajado, evitando así daños innecesarios en el sustrato.

Como se verá a continuación, tanto el método potencioestático como el galvanostático permiten la eliminación del nitruro de cromo. Sin embargo, el método potencioestático presenta una menor resolución en corriente que implica una menor sensibilidad para detectar el punto final del decajado, y por tanto la utilización del procedimiento galvanostático, resulta más adecuada.

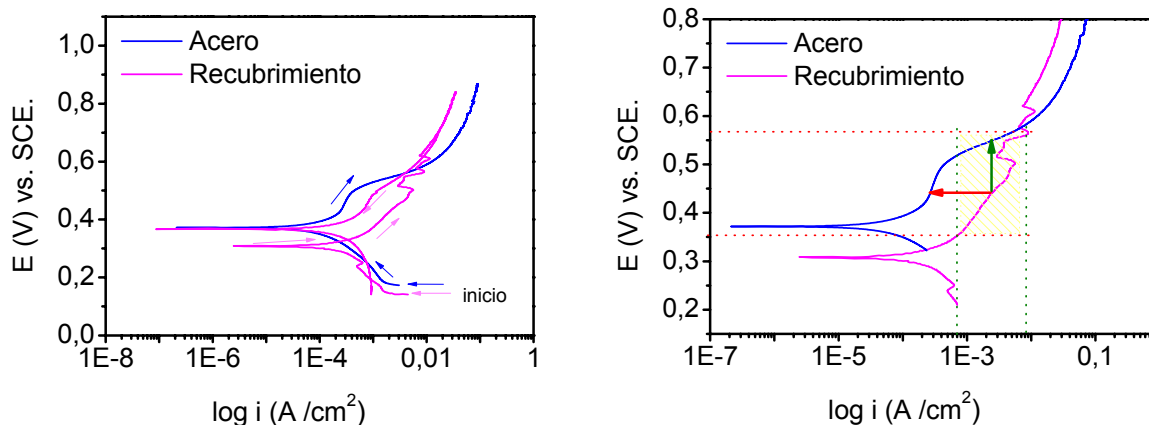
Por último, también se discutirá el mecanismo de disolución de los recubrimientos de CrN mediante el correspondiente estudio metalográfico y de espectroscopia fotoelectrónica.

I. Decapado de recubrimientos de CrN depositados mediante haz de electrones

I.1. Curvas potenciodinámicas.

Inicialmente se caracterizó el comportamiento del material objeto de estudio en la solución de permanganato. Para ello se realizaron las curvas de polarización tanto de las muestras recubiertas de CrN depositadas por la técnica de PVD de haz de electrones, como en el acero base.

Para las muestras sin recubrir, las curvas potenciodinámicas se realizaron, aplicando un escalón de potencial en sentido catódico hasta alcanzar un valor de -0.2V respecto al potencial de corrosión. A continuación, se iniciaba el barrido en sentido anódico hasta alcanzar un valor de 0.6 V vs. E_{corr}. Para las muestras recubiertas, además del barrido anódico, que se realizó en condiciones análogas a las del acero M2, también se realizó el ciclo reverso con el fin de determinar las modificaciones producidas en el CrN por la polarización anódica.



a) Curva potenciodinámica completa

b) Detalle del rango de polarizaciones posibles para proceder a la disolución del recubrimiento

Figura 37. Polarización cíclica del CrN depositado mediante haz de electrones, y del acero en la solución de permanganato.

Los resultados obtenidos revelaron la diferente actividad que presentaba el sustrato, acero M2, de las muestras nitruradas, en estas soluciones de permanganato.

La curva de polarización correspondiente al sustrato -Figura 37a-, describe un potencial de corrosión de +0.360 V, y una densidad de corriente de corrosión del orden de 0.2mA/cm². La rama anódica de la curva dibuja un tramo pseudo-pasivo de unos 100mV de longitud, seguido de un tramo de mayor actividad donde la densidad de corriente crece de forma continua con el aumento del potencial.

La curva de polarización correspondiente a la muestra nitrurada, presenta un valor de potencial de corrosión localizado en +0.300V vs. SCE, valores ligeramente más catódicos que los del acero. A partir de ese valor, la rama anódica describe un aumento constante de la corriente, propio de los sistemas que presentan un control mixto. En general, la rama anódica descrita por la muestra recubierta está desplazada hacia valores de densidad de corriente más altos que los descritos para el acero M2. En el intervalo de potencial comprendido entre 0.5V/SCE y 0.65V/SCE se describen además unas fluctuaciones de corriente que podrían indicar la rotura o disolución de la capa de CrN.

Por otra parte, el barrido reverso de la rama anódica discurre por valores de densidad de corriente inferiores a los del barrido anódico, apuntando así a cambios en la superficie producidos durante la polarización anódica. En principio, la similitud entre la rama anódica del acero M2 y la rama

anódica (reversa) de la muestra recubierta, sugiere que durante el barrido anódico podría haber tenido lugar la eliminación parcial de la capa de CrN, lo que explicaría el descenso de la densidad de corriente registrada durante el ciclo de retorno y el desplazamiento del potencial de corrosión en sentido anódico hacia valores más próximos a los del substrato M2.

Estos resultados parecerían indicar que polarizando la muestras recubiertas de CrN y manteniendo dicha polarización durante un determinado periodo de tiempo, se estaría oxidando el nitruro y, por tanto, promoviendo su disolución. Así, perturbando el sistema bien sea postencioestática o galvanostáticamente, estaríamos induciendo la disolución de la capa de nitruro depositada por PVD. Tal y como se aprecia en la Figura 37b, cuando la perturbación aplicada es de tipo potencioestático, por ejemplo polarizando las muestras a valores de potencial del orden de +0.45 V- +0.5 V vs. SCE, la disolución de la capa se manifestaría por un descenso abrupto de la densidad de corriente. Mientras que si la perturbación es de tipo galvanostático, su eliminación se manifestará mediante un incremento del potencial registrado.

Aunque en principio, según la curva de polarización de la Figura 37b y los resultados previos obtenidos de los voltamogramas, la disolución del CrN tiene lugar a partir de +0.200V, debe tenerse en cuenta que a potenciales inferiores a +0.400V se produce la deposición del permanganato con la consiguiente obstaculización de la disolución del CrN. Por tanto, será necesaria una polarización externa igual o superior a +0.400V.

Además, como la eliminación del recubrimiento es deseable que ocurra de forma relativamente rápida, $\sim 3\text{-}4\mu\text{m/h}$, el potencial escogido habrá de ser aquél cuya densidad de corriente, sea lo suficientemente alta como para permitir el decapado en tiempos relativamente cortos ($\geq 2\text{mA/cm}^2$). Por último, los valores de potencial/corriente obtenidos, ante la aplicación de una corriente/potencial externo, deberán permitir una clara diferenciación entre el CrN y el M2, para poder discriminar el punto final de la eliminación del recubrimiento.

Atendiendo a todas estas consideraciones, y de acuerdo a lo descrito en la Figura 37, si se realiza el ensayo de modo galvanostático, la densidad de corriente más adecuada que debe aplicarse está comprendida entre $4\text{-}10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; mientras que si realizamos el ensayo de un modo potencioestático, se deberán imponer potenciales comprendidos entre +0.450V y +0.550V vs. SCE.

I.2. Método galvanostático

El ensayo galvanostático consiste en la aplicación de una corriente a la vez que, de forma simultánea, se recogen las variaciones de potencial registradas durante el proceso de decapado. El registro del potencial frente al tiempo nos informa de los cambios ocurridos en la superficie, mientras se polariza la muestra. La elección de la densidad de corriente apropiada, se realiza tratando de conjugar una buena cinética, a la vez que permite una buena distinción del potencial entre el acero y el recubrimiento para la intensidad aplicada. Las corrientes escogidas en este caso fueron del orden de 2mA, que respecto a las áreas de trabajo suponen unas densidades de corriente de $5\text{-}8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Las fluctuaciones de potencial registradas durante la eliminación de recubrimientos de CrN en muestras con una configuración monocapa, al aplicar una densidad de corriente de $7,14\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, se recogen en la Figura 38.

En dicha curva, se pueden distinguir tres zonas bien diferenciadas. La primera descrita en un intervalo de 700s, registra un valor de potencial más o menos estable alrededor de +0.550V; la segunda, se corresponde con una caída de potencial a valores de +0.480V, y la tercera y última, asociada a una subida a valores de potencial de +0.625V.

La respuesta registrada en los primeros 700 segundos de ensayo se asocia con el potencial que alcanza la capa de CrN ante la polarización galvánica impuesta. En estas condiciones se produce

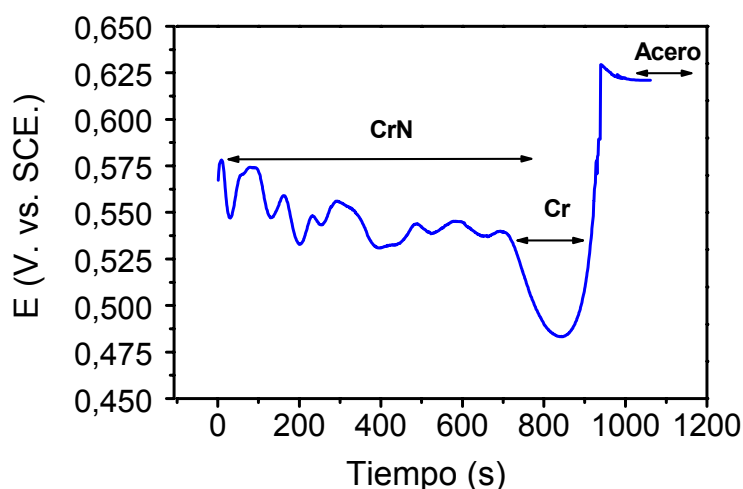


Figura 38. Registro de potencial correspondiente al ensayo galvanostático

la disolución del recubrimiento, el cual, una vez eliminado deja expuesta una intercara de cromo cuyo potencial es de 0.480V, para dichas condiciones de polarización. Por tanto, las variaciones del potencial recogidas están relacionadas con el tipo de material que se está eliminando. Los nitruros poseen un carácter electroquímico más noble que el propio metal que los compone, de ahí que, mientras que el nitrato de cromo se elimina a un potencial medio de +0.550V el valor de potencial registrado durante la eliminación de la intercara de cromo sea menos noble, +0.480V.

Finalmente, la subida del potencial descrita tras la eliminación de la capa enriquecida en cromo se corresponde con la respuesta del sustrato. Dicho valor de potencial se asocia a la descarga de oxígeno ocurrida sobre el acero.

No obstante, durante la primera etapa asociada a la eliminación del recubrimiento -700 primeros segundos- se observa una ligera disminución del potencial medio registrado, el cual pasa de un valor inicial de +0.560V, a un valor de +0.540V a los 650s. Este ligero descenso, podría deberse a la existencia de un gradiente de composición a lo largo del espesor del recubrimiento, pasando de una estequiometría más noble en la superficie a otra menos noble, a medida que nos acercamos a la intercara de cromo.

Pero además, sobre esa línea de fondo se describen una serie de fluctuaciones de potencial, que en principio, podrían estar relacionadas con cambios en la composición y/o microestructura. Esto nos llevaría a pensar que el recubrimiento, lejos de presentar la homogeneidad descrita por el suministrador, posee una composición no homogénea en su espesor, que quedaría reflejada en el ensayo electroquímico.

Una vez analizadas las curvas de potencial obtenidas durante los ensayos galvanostáticos, se procedió a realizar una comparación entre los tiempos teóricos de eliminación y los experimentales. Teniendo en cuenta que el recubrimiento consta en realidad de una capa más externa de nitrato y una intercara de cromo puro, la aplicación de la ley de Faraday permitirá estimar primero, el tiempo necesario para la eliminación de la capa más externa de CrN, de mayor espesor, 1.5 μm . Y luego, el tiempo correspondiente para la eliminación de la intercara de Cr de 0.1 μm , ya que sus cinéticas de oxidación serán distintas. Ambas contribuciones se determinan a partir de las expresiones:

$$tiempo_{CrN} = \frac{96500C \cdot m(gr)}{I(A) \cdot \frac{peqCrN(\frac{gr}{mol})}{ne^- (6)}}$$

$$tiempo_{Cr} = \frac{96500C \cdot m(gr)}{I(A) \cdot \frac{peqCr(\frac{gr}{mol})}{ne^- (6)}}$$

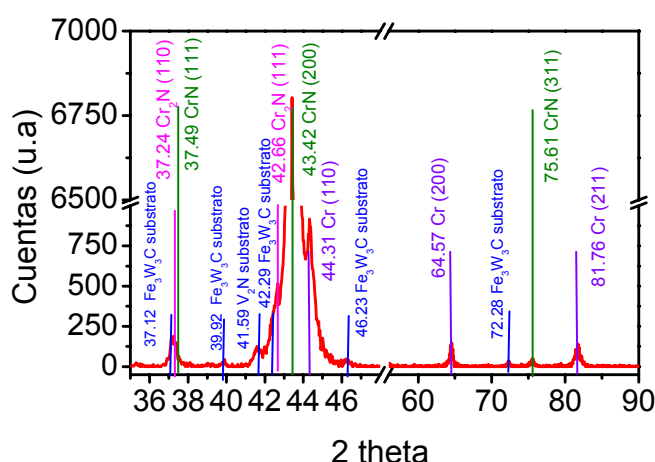
donde, la masa, m, se obtiene a partir de los datos teóricos de volumen de superficie expuesto y de la densidad de la capa a eliminar. Aunque, en principio, los recubrimientos de CrN pueden presentar una variación sustancial de su densidad dependiendo del método de deposición de PVD empleado^{213,214,215}, en el presente trabajo tomamos los valores de 5.9g·cm⁻³ para el CrN y 7.2g·cm⁻³ para el cromo puro²¹⁶, descritos en la bibliografía para capas depositadas de forma análoga a las muestras estudiadas en este trabajo.

En la Tabla 6 se recogen los tiempos de eliminación de los recubrimientos experimentales y los teóricos, estimados a partir de la ley de Faraday para las muestras recubiertas con una configuración de tipo monocapa. En general, existe una buena correlación entre los tiempos experimentales y los teóricos. Las ligeras diferencias podrían deberse a cambios en la propia microestructura del recubrimiento, el cual podría estar constituido por mezclas de distintas estequiometrías del tipo Cr₂N y CrN y no por una estequiometría de CrN pura.

Tabla 6. Relación de tiempos experimentales y teóricos obtenidos en diferentes ensayos galvanostáticos aplicando una corriente de 2mA·cm⁻²

| Resultados del decapado | | | Tiempo teórico CrN (s) | Tiempo teórico Cr (s) | Tiempo total teórico (s) | Tiempo total experimental (s) |
|-------------------------|---------|----------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| CrN monocapa | MUESTRA | Área | | | | |
| | 1 | 0.22 cm ² | 800 | 73 | 873 | 816 |
| | 2 | 0.25 cm ² | 924 | 84 | 1008 | 930 |
| | 3 | 0.22 cm ² | 799 | 72 | 871 | 812 |
| | 4 | 0.23 cm ² | 829 | 75 | 905 | 843 |

En este sentido, los análisis de Rayos X -Figura 39- revelaron una composición muy compleja, que se manifiesta por la presencia de diferentes picos, que se asocian a la presencia de dos posibles estequiometrías, CrN y Cr₂N. Los picos más intensos corresponden al crecimiento



Difractograma de Rayos X

| Nitruro | Plano | Área | 2θ |
|----------------------------|-------|--------|--------|
| CrN (c.c.c.) | 111 | 76.36 | 37.311 |
| | 200 | 6109.9 | 43.444 |
| | 311 | 126.65 | 75.525 |
| Cr ₂ N (hcp) | 111 | 564.63 | 42.728 |
| Cr | 110 | 132.46 | 44.470 |
| | 211 | 49.51 | 81.423 |

Datos obtenidos experimentalmente

Figura 39. Datos relacionados con la estructura monocapa crecida mediante haz de electrones.

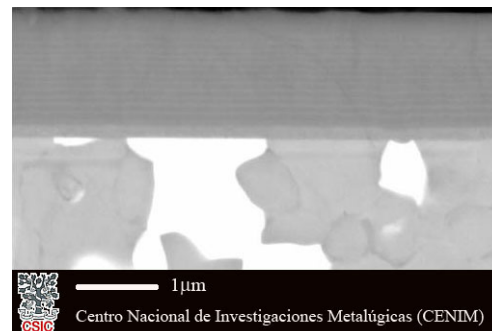
preferencial del CrN en la dirección (200), mientras que en la dirección (111) se produce el crecimiento del Cr₂N, y que se describen en valores de $2\theta = 43.418$ y $2\theta = 42.66$, respectivamente. El análisis de los picos de menor intensidad indica el crecimiento de estos nitruros en otras direcciones como (111), (220), (311) para el CrN y (110) para el Cr₂N. Así mismo, también se identifican los picos (110), (200) y (221) del Cr.

Estos resultados confirman la presencia de distintas estequiometrías en el recubrimiento de CrN, que de alguna forma se reflejan en la curva de potencial registrada durante el ensayo galvanostático. La presencia de varias estequiometrías, indicaría una composición no homogénea más o menos enriquecida en CrN. Por el contrario, si su distribución fuese homogénea, sólo se registraría un valor de potencial estable que sería más o menos noble en función de la estequiometría predominante.

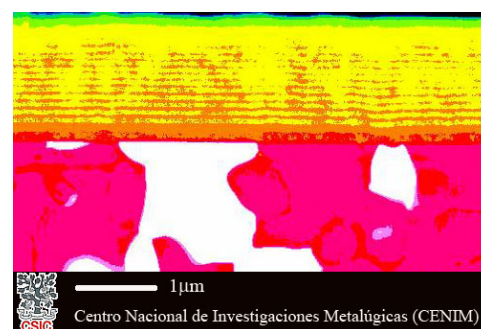
Para conocer con detalle la microestructura del sistema se procedió a estudiar el corte transversal de la muestra mediante microscopía electrónica de barrido trabajando en modo de electrones retrodispersados -SEM- EBSD-, Figura 40a.

Una vez obtenida la imagen se procedió a su tratamiento digital (Figura 40b), para obtener el espectro de color que está relacionado con la densidad del material. De este modo, aquellas zonas constituidas por una composición más ligera (menor densidad) se revelan como zonas más oscuras, mientras que las zonas constituidas por una composición más pesada se revelan como zonas más claras. Teniendo en cuenta que las densidades teóricas de los nitruros presentes son $5.9\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para el CrN ; $6.54\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para el Cr_2N y $7.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para el $\text{Cr}^{213\cdot214\cdot215}$, se puede establecer una relación entre la densidad, color y composición. De forma que, aquellas zonas ricas en Cr tendrán colores más claros o naranjas; las zonas con menor brillo se mostrarán en colores verdes y se relacionarán con estequiometrías del tipo CrN ; y finalmente, aquellas zonas de brillo intermedio se mostrarán en color amarillo y se relacionan con estequiometrías de tipo Cr_2N . Una clasificación análoga podría establecerse para el acero base, a partir de las densidades de sus principales constituyentes: $6.68\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para el Cr_3C_2 ; $7.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para el Cr ; $7.86\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para el Fe ; $8.9\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para el Mo_2C ; y de $15.3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para el WC -, sin embargo, dicho análisis no aporta una información relevante en este caso.

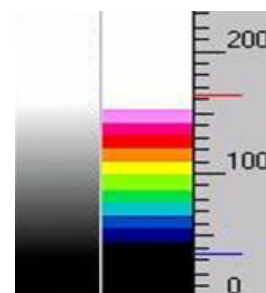
El tratamiento de las imágenes permitió distinguir dos tipos de características fundamentales en estos recubrimientos.



a) Imagen obtenida por electrones retrodispersados



b) Imagen tras un tratamiento digital



c) Correspondencia entre escalas de colores.

Figura 40. Corte transversal del recubrimiento monocapa depositado mediante haz de electrones

En primer lugar, la existencia de un gradiente de composición en las capas. En su parte más externa, las capas están compuestas de CrN (verde) fundamentalmente, en la zona intermedia están compuestas por Cr₂N (amarillo), y finalmente, en la parte más próxima al sustrato exhiben una composición enriquecida en cromo (naranja). En segundo lugar, se corrobora la existencia de una variación de composición dentro del propio recubrimiento marcada por la intercalación de colores amarillo/naranja en todo el espesor de la capa.

Todos estos resultados permiten explicar que las variaciones del potencial registradas durante los primeros 700 segundos son consecuencia de la estructura del recubrimiento, el cuál está constituido por una nanosegregación de distintas fases de nitruro de cromo. Este fenómeno, es inherente a la técnica de e-beam o haz de electrones, y se ha observado en todas las muestras recubiertas de CrN que fueron analizadas.

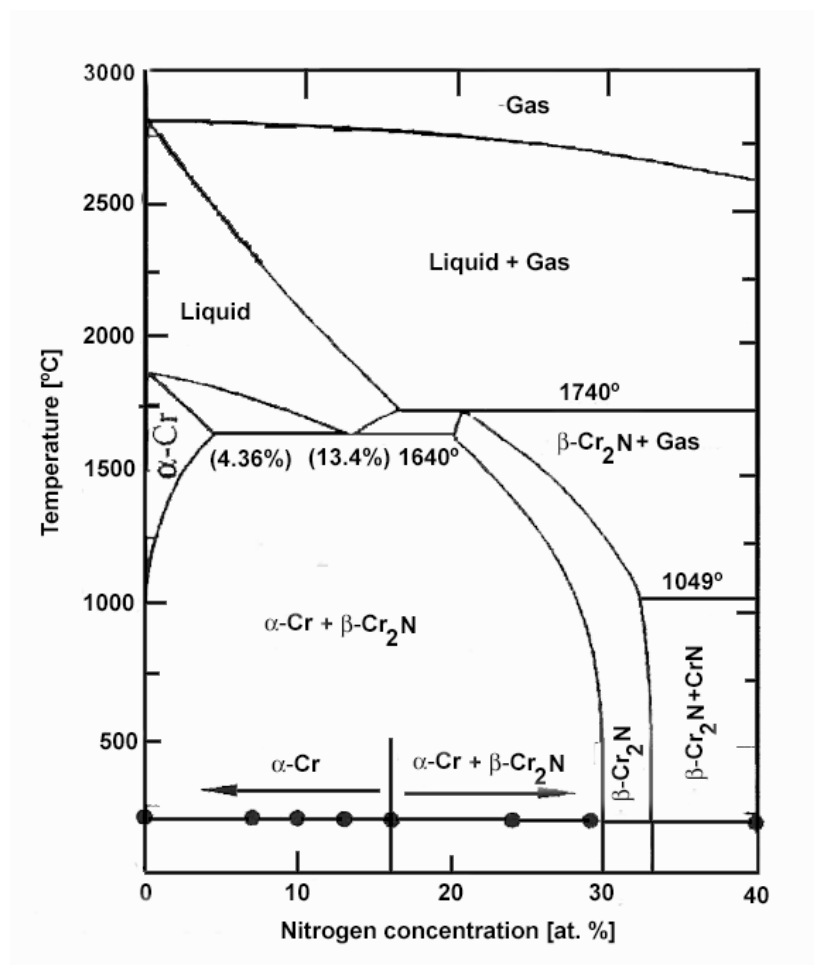


Figura 41. Diagrama de fase del CrN.

En principio, se trata de un efecto aleatorio por lo que no se repiten las mismas segregaciones en forma, tamaño y número, en probetas que hayan sido recubiertas en distintas tandas, y está causado por las oscilaciones en la presión de nitrógeno –alrededor del 30%-, ocurridas durante la deposición²¹⁷. Estas oscilaciones favorecen alternativamente la formación de las fases $\beta\text{-Cr}_2\text{N}+\alpha\text{-Cr}$, $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ y $\text{CrN}+\text{Cr}_2\text{N}$, dependiendo del sentido de la misma²¹⁸ -Figura 41-. De este modo, las sucesivas caídas de potencial registradas durante el decapado se relacionarán con la las fases ricas en $\beta\text{-Cr}_2\text{N}+\alpha\text{-Cr}$, formadas durante una caída de la presión, mientras que la recuperación del valor del potencial estaría asociado a la disolución de las fases ricas en CrN , originadas durante el aumento de la presión, respecto al 30%. Este efecto de nanosegregación detectado durante el ensayo de decapado electroquímico, da una idea de la sensibilidad que posee el método de decapado electroquímico.

A continuación se llevó a cabo el decapado de muestras recubiertas con una arquitectura de multicapa. En principio, el decapado de una multicapa debería de reproducir la curva E vs. t. correspondiente a una monocapa tantas veces como capas de Cr/CrN se hayan depositado. Es decir, el descenso del potencial registrado en las monocapas correspondiente a la disolución de la capa de anclaje de Cr , deberán aparecer por triplicado en el caso de las muestras con una configuración de 3 capas

En la Figura 42 se recoge la variación del potencial frente al tiempo para este tipo de muestras. Lo primero que llama la atención es la existencia de un cierto retraso en alcanzar el potencial

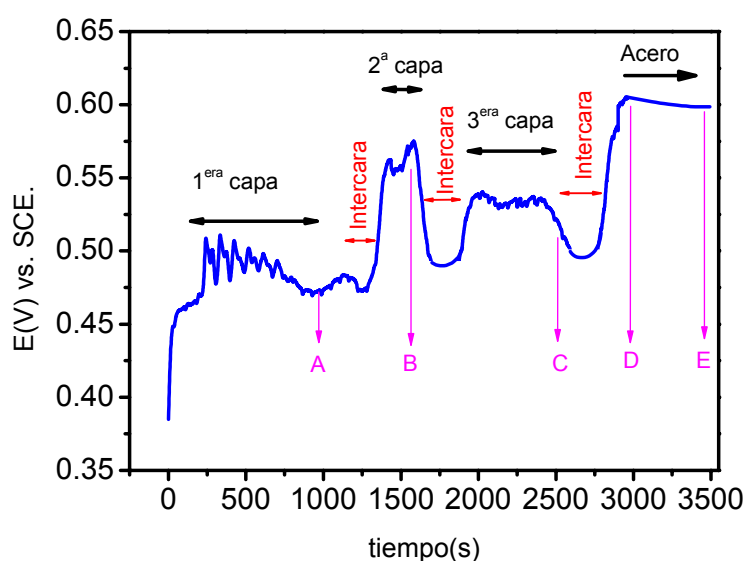


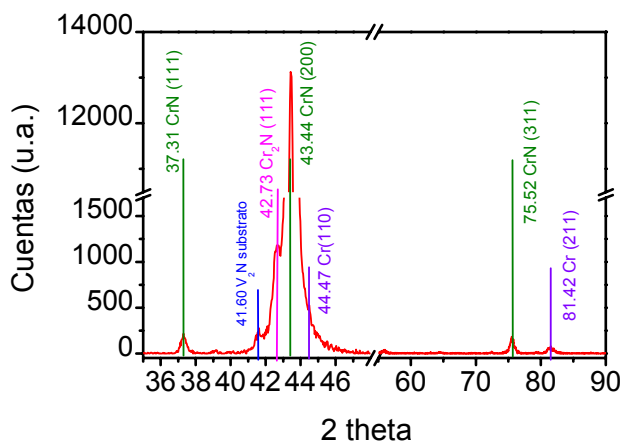
Figura 42. Registro de potencial recogido cuando se realiza el ensayo galvanostático en los recubrimientos multicapa.

característico del nitruro. Este comportamiento podría indicar el distinto estado superficial que puede presentar cada una de la muestras. A continuación, se describe un primer tramo donde la oxidación se lleva a cabo en valores de +0.50V, asociado a la eliminación de la capa de nitruro más externa, dejando al descubierto la intercara de cromo más alejada de la superficie del sustrato. La eliminación de dicha intercara se corresponde con el descenso del potencial hacia valores de +0.460V. No obstante, es posible distinguir que el potencial dibuja dos descensos de potencial consecutivos a dicho valor, localizado a 1000s y 1250s, que en principio sugeriría la existencia de una doble intercara de cromo. Por otro lado, la disminución del potencial medio durante la eliminación de esta capa de CrN más externa, estaría relacionada con un enriquecimiento local en cromo a medida que nos acercamos a la intercara

Una vez eliminada la capa nitrurada más externa y la correspondiente intercara, se inicia el decapado de la capa intermedia de CrN. Como resultado de la polarización galvanostática impuesta, el potencial registrado alcanza valores de +0.565V en el tramo de 1300s a 1600s. Este valor de potencial es más noble que el recogido durante la eliminación de la capa más externa, y por tanto, invita a pensar en un enriquecimiento de CrN en dicha monocapa respecto de la anterior. Seguidamente, se describe un brusco descenso del potencial a valores de +0.480V correspondiente a la eliminación de la segunda intercara de Cr. A tiempos mayores, la curva recoge una subida de potencial a valores de 0.525V correspondiente a la eliminación de la tercera monocapa nitrurada, seguida de su correspondiente caída de potencial a +0.480V, asociada a la eliminación de la tercera y última intercara de cromo más cercana al sustrato. A partir de ahí, la subida del potencial hasta un valor de 0.60V, y su posterior estabilidad en el tiempo, es consecuencia de la descarga de oxígeno sobre el acero, una vez eliminado por completo el recubrimiento.

Por tanto, se observa que se produce la repetición por triplicado de la curva de potencial registrada en las muestras con recubrimiento monocapa. Sin embargo, existen algunas diferencias que merece la pena resaltar. Por ejemplo, ni los potenciales descritos durante la eliminación, ni el tiempo que dura el decapado de cada una de las capas son iguales entre sí, sugiriendo la existencia de diferencias tanto en espesor como en composición entre cada una de las capas que constituyen el recubrimiento.

El análisis más detallado del recubrimiento permite explicar la forma de la curva del decapado E vs. t.



| Nitruro | Plano | Área | 2θ |
|----------------------------|-------|--------|--------|
| CrN (c.c.c.) | 111 | 76.36 | 37.311 |
| | 200 | 6109.9 | 43.444 |
| | 311 | 126.65 | 75.525 |
| Cr ₂ N (hcp) | 111 | 564.63 | 42.728 |
| Cr | 110 | 132.46 | 44.470 |
| | 211 | 49.51 | 81.423 |

Difractograma de Rayos X

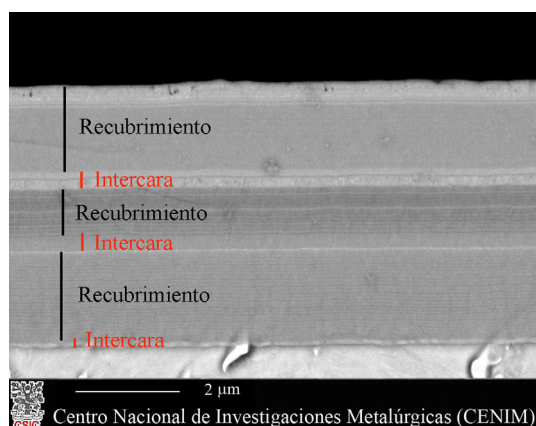
Datos obtenidos experimentalmente del espectro.

Figura 43. Datos relacionados con la estructura multicapa crecida mediante haz de electrones.

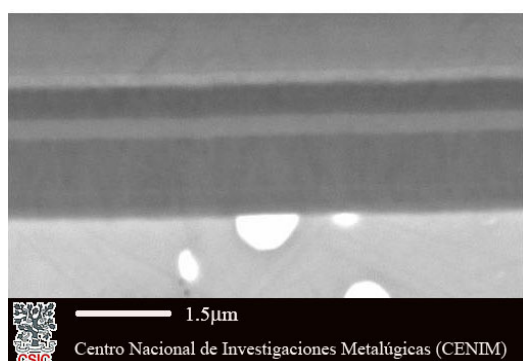
En la Figura 43, se recoge el espectro de Rayos X obtenido para la estructura multicapa. Los picos más intensos descritos a valores de $2\theta = 43.444$ y $2\theta = 42.728$, se corresponden con un crecimiento preferencial del CrN en la dirección (200) y del Cr₂N en la dirección (111) respectivamente. El análisis de los picos de menor intensidad muestra el crecimiento de los nitruros en otras direcciones como (111), (311), (400) en el caso del CrN, y (002) para Cr₂N. Además, se distingue el pico más intenso del Cr a 44.471 con una orientación (110). Los resultados de Rayos X vuelven a confirmar, como en el caso de las muestras monocapa, la presencia de las dos estequiometrías del nitruro de cromo, así como la existencia de cromo metal en el recubrimiento.

Análogamente, el análisis de las micrografías obtenidas por SEM corrobora, de nuevo, la existencia de la nanosegregación composicional en los recubrimientos (Figura 44a), responsable de las pequeñas fluctuaciones del potencial. Pero además, también aparece un segundo efecto, y es que cada una de las monocapas que constituyen el recubrimiento parece tener una composición distinta (Figura 44c).

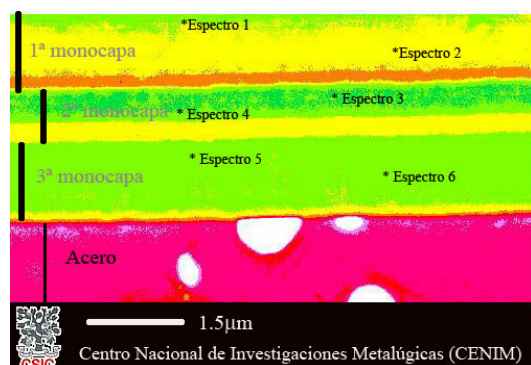
De acuerdo con los análisis de Rayos X, el recubrimiento está formado por CrN, en sus dos estequiometrías (CrN y Cr₂N), y Cr procedente de las intercaras. Al igual que lo descrito anteriormente, las zonas más claras corresponden a composiciones más pesadas mientras que las zonas más oscuras corresponden a zonas de composición más ligera. Por tanto, al igual que en los recubrimientos monocapa el CrN se revela en color verde, el Cr₂N en amarillo y el Cr en naranja.



a) Imagen de retrodispersados



b) Detalle de imagen SEM/Retrodispersados



c) Tratamiento digital imagen b)

Figura 44. Corte transversal de las muestras multicapa depositadas mediante haz de electrones.

Atendiendo a estas consideraciones se procedió a estudiar las estequiometrías presentes en las distintas zonas del recubrimiento. La capa más externa o primera monocapa, con un espesor aproximado de $1.1\mu\text{m}$, revela distintas tonalidades. En los primeros 300nm aparece una tonalidad verde claro, seguida de otra zona amarilla de espesor aproximado de $0.6\mu\text{m}$, pasando, en los últimos 200nm , a una banda anaranjada seguida de otra amarilla más delgada. Esto sugiere que la monocapa más externa tiene una composición muy ligera, principalmente compuesta de Cr_2N en la que es posible distinguir con claridad la intercara de cromo. La parte más externa de color verde, podría estar parcialmente oxidada y de ahí, que su composición sea algo más pesada respecto al Cr_2N . Aunque este mismo color verde se ha asociado al CrN - en la discusión de la monocapa-, en este caso no se puede asignar a esta zona a una composición CrN , puesto que el potencial registrado durante los primeros segundos del decapado describe un potencial menos noble, contrariamente a lo que correspondería a una capa de CrN .

Estos resultados se han corroborado mediante los análisis realizados por espectroscopia de energía dispersiva - EDS-, y que se encuentran recogidos en la Tabla 7. Las distintas zonas analizadas indican que la relación Cr:N de la capa más externa se corresponde con un nitruro de estequiometría Cr_2N .

El análisis de la imagen realizado de la segunda monocapa revela una primera zona de 0.4µm de espesor de color verde oscuro que correspondería al CrN, seguida de otra zona de color amarillo de unas 0.3µm de espesor. Los análisis obtenidos de los espectros cuantitativos -Tabla 7-, confirman que la zona de color verde está compuesta mayoritariamente de CrN.

En esta segunda monocapa llama la atención su menor espesor respecto a las demás capas de nitruro, aun cuando las condiciones de deposición utilizadas para cada una de ellas son las mismas. No obstante, más llamativo resulta la total ausencia de una intercara de cromo puro sino, que en su lugar aparece una capa enriquecida en la fase Cr₂N que da lugar a la banda de color amarillento.

Finalmente, la tercera monocapa, con un espesor de 1.2µm, presenta una primera parte de color verde claro de 1µm de espesor, que sugiere la presencia de ambas estequiometrías de nitruro - CrN+ Cr₂N- seguido de otra zona de unos 200nm de color amarillo, que al igual que la segunda monocapa, correspondería a Cr₂N. Nuevamente, los espectros de EDS tomados en las distintas zonas -Tabla 7-revelan una relación Cr:N que correspondería a ambas estequiometrías.

Todos estos cambios en composición, son consistentes con los valores de potencial descritos en la curva E vs. t. obtenida durante el ensayo galvanostático, Figura 42. El potencial más noble corresponde al compuesto con mayor cantidad de nitrógeno. Mientras que a las zonas que contienen mayoritariamente cromo, les corresponderán valores de potencial más catódicos. Por tanto, las zonas cuya composición fundamental sea CrN, tendrán el potencial más noble de todos. Y las regiones con estequiometrías predominantes tipo Cr₂N, exhibirán valores intermedios a los otros dos. Finalmente, las áreas con composiciones mixtas presentarán un valor de potencial intermedio entre los valores correspondientes a cada uno de sus constituyentes

Tabla 7 . Relación estequiométrica obtenida de los análisis cuantitativos de EDS tomados en distintas zonas de la muestra multicapa.

| Porcentaje atómico | | Cr | N | Fe | Cr:N | Estequiometrías |
|--------------------|------------|------|------|-------|---------|-------------------------|
| Primera monocapa | Espectro 1 | 1.6 | 1.13 | 0.03 | 1.4 : 1 | Cr ₂ N |
| | Espectro 2 | 1.55 | 1.24 | 0.03 | 1.3 :1 | |
| Segunda monocapa | Espectro 3 | 1.58 | 1.6 | 0.04 | 0.9 :1 | CrN |
| | Espectro 4 | 1.45 | 1.48 | 0.045 | 1 :1 | |
| Tercera monocapa | Espectro 5 | 1.55 | 1.45 | 0.045 | 0.93 :1 | CrN + Cr ₂ N |
| | Espectro 6 | 1.37 | 1.08 | 0.05 | 1.26 :1 | |

Por tanto en virtud de los resultados obtenidos mediante SEM y EDS se explicarían los diferentes valores de potencial descritos en la curva de decapado de la Figura 42. El valor de potencial de +0.5V vs. SCE descrito durante los primeros 1200s, y asociado a la eliminación de la capa nitrurada más externa, es el menos noble de todos, y por tanto corresponde con Cr₂N. Durante la eliminación de la segunda capa nitrurada-intermedia- el valor de potencial es el más noble de todos los descritos, luego estaría relacionado con una estequiometría CrN. Y consecuentemente el potencial descrito en el intervalo 2000-2500s, relacionado con la eliminación de la capa nitrurada más interna, revela una mezcla de estequiometría en el nitruro dado que el potencial alcanza un valor intermedio, 0,525V.

Un comportamiento análogo se observa en las intercaras. La primera de ellas presenta un contraste que sugiere un mayor contenido en cromo, de ahí que su potencial sea el menos noble +0,455V. Las otras dos, describen potenciales ligeramente más nobles debido a una composición mixta Cr+Cr₂N.

Una vez analizada la curva potencial vs. tiempo obtenida durante el ensayo galvanostático, se procedió a calcular los tiempos teóricos de eliminación de los recubrimientos de acuerdo con los espesores analizados. Para ello se utilizó la ley de Faraday, pero con el fin de obtener un mejor ajuste se supone que la primera monocapa está compuesta por Cr₂N ($\rho = 6.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), la segunda por CrN ($\rho = 5.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), y dado que la tercera es una mezcla y la proporción CrN:Cr₂N no es conocida realizamos la estimación suponiendo que está compuesta de CrN

Tabla 8. Relación de tiempos experimentales y teóricos obtenidos en diferentes ensayos galvanostáticos aplicando una corriente de $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en muestras con recubrimientos multicapas

| Tiempos totales de eliminación | | | Tiempo teórico (s) | Tiempo experimental total (s) |
|--------------------------------|---|----------------------|--------------------|-------------------------------|
| Multicapas | 1 | 0.25 cm ² | 3342 | 3328 |
| | 2 | 0.28 cm ² | 3993 | 4058 |
| | 3 | 0.26 cm ² | 3165 | 3151 |
| | 4 | 0.29 cm ² | 3958 | 3975 |

En la Tabla 8, se recogen los tiempos de decapado experimental y teóricos obtenidos para las distintas muestras con configuración multicapa. En dicha Tabla se aprecia la buena concordancia que existe. Las pequeñas discrepancias pueden ser consecuencia de una desviación en la composición respecto a las hipótesis de partida que suponía una estequiometría de CrN en la tercera capa nitrurada. Otra posible causa de esta discrepancia es la incertidumbre que hay en la

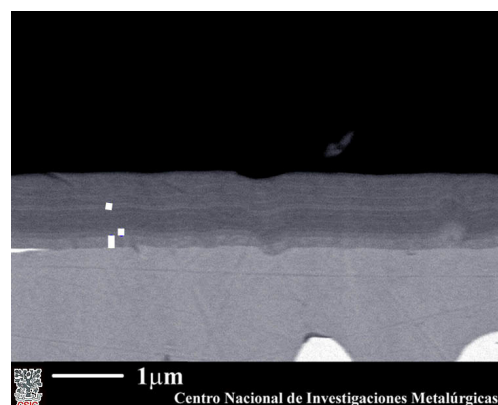
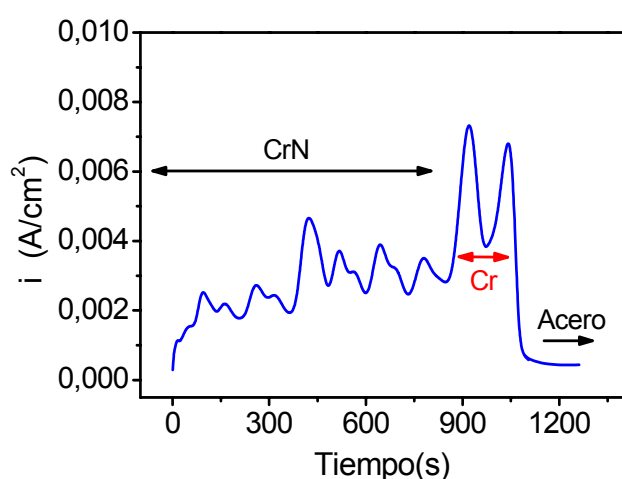
relación $\text{Cr}_2\text{N}:\text{Cr}$ existente en la segunda y tercera intercara de cromo, y que se han supuesto como Cr puro para realizar dicho cálculo.

1.3. Método potencioestático

Una vez descrito el método galvanostático, se procedió a caracterizar el decapado electroquímico en modo potencioestático.

El método potencioestático consiste en la polarización de un sistema mediante la aplicación de un potencial constante, mientras que simultáneamente se registran las variaciones de intensidad. Tal y como se mencionó en apartados anteriores, el potencial impuesto para promover la disolución del recubrimiento será aquél en el cual las densidades de corriente adquiridas por el sustrato y el recubrimiento sean suficientemente diferentes como para distinguirlas. Por otra parte, es recomendable que para dicho valor de potencial, la corriente tenga un valor relativamente alto, del orden de $1\text{-}10\text{mA}/\text{cm}^2$, para asegurar que la disolución del recubrimiento tiene lugar en tiempos relativamente cortos.

De acuerdo a las curvas de polarización recogidas en la Figura 37b, los potenciales óptimos se localizaban en un intervalo comprendido entre $+0.450\text{V vs. SCE}$ y 0.550V vs. SCE . Para estos potenciales, la disolución del recubrimiento tendrá lugar con valores de densidades de corriente del orden de $5 \cdot 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$. Mientras que al final del decapado el acero adquiere valores de densidad de corriente menores de $1 \cdot 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$, para dicho intervalo de potenciales.



a) Registro de potencial recogido cuando se realiza el ensayo potencioestático a $+0.500\text{V vs. SCE}$

b) Micrografía del corte transversal de la muestra donde se ha realizado el ensayo

Figura 45. Ensayo potencioestático en muestras monocapa

En la Figura 45a se recoge la curva i vs. t correspondiente a una muestra monocapa de CrN polarizada potencioestáticamente a 0.500V vs. SCE. Dicha curva i vs. t registra tres zonas claramente diferenciadas. La primera, descrita durante los primeros 860 segundos, registra una densidad de corriente más o menos estable de $2.75\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A continuación le sigue un periodo de 200 segundos en donde se recoge un doble pico de corriente de $7\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Finalmente, en el último tramo se produce una brusca caída a valores de $0.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Análogamente a lo que ocurría en el método galvanostático, es posible relacionar cada uno de los tramos descritos en la curva de decapado i vs. t con la estructura y la composición de la muestra. La corriente registrada durante los primeros 860 segundos, se relacionaría con el valor que corresponde a la capa de CrN durante su disolución como resultado de la polarización impuesta. Una vez eliminada dicha capa, la intercara de cromo queda directamente expuesta, y por tanto su disolución se corresponde con los picos de corriente de $7\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La disolución de la intercara, deja expuesto el sustrato en el electrolito, lo cual se manifiesta mediante una caída de la corriente a valores del orden de los $500\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Los distintos valores de densidad de corriente descritos para cada capa indican que la cinética de eliminación, a un potencial dado, es más lenta para el recubrimiento de CrN que para la intercara de Cr. Este resultado parece lógico puesto que el mayor carácter covalente de los nitruros respecto al metal, conlleva una menor reactividad química y por tanto velocidades de disolución menores.

Durante el ensayo potencioestáticos también se registran fluctuaciones de corriente, análogas a las de potencial descritas en el modo galvanostático, indicando que este método también es suficientemente sensible para distinguir la presencia de la nanosegregación y los cambios de composición presentes en la capa.

No obstante, además del comportamiento general característico del recubrimiento, existen variaciones inherentes a cada probeta, de ahí que puedan existir algunas diferencias entre las muestras ensayadas por el método galvanostático y potencioestático. En el caso de las probetas que ensayaron en modo potencioestático, la curva i vs. t parece indicar la existencia de un enriquecimiento local en cromo en el recubrimiento $-t=420\text{s}-$, así como la existencia de una doble intercara de este elemento (doble pico de $7\text{mA}/\text{cm}^2$). Estos resultados se corroboraron con el análisis SEM, en cuya micrografía recogida en la Figura 45b, se han marcado en blanco las zonas enriquecidas en cromo.

Al contrario de lo que sucede en el modo galvanostático, en el que es posible determinar el tiempo teórico de la eliminación de la capa, en el método potenciostático la aplicación de la ley de Faraday requiere conocer el valor de la intensidad; sin embargo, únicamente se dispone del valor del potencial aplicado. Por lo tanto, con el método potenciostático no es posible estudiar el tiempo que tarda en decaparse. Y por tanto, no es posible realizar la comparación entre el tiempo teórico y el experimental descrito en el ensayo galvanostático. Aunque si se puede, una vez obtenida la curva i vs. t , determinar la carga empleada mediante la integración del área encerrada debajo de la curva.

Análogamente, se realizaron los ensayos correspondientes a las muestras multicapa. La curva i vs. t . presenta, como era de esperar, tres zonas claramente diferenciadas, Figura 46. Una vez más, estas zonas se corresponden con la repetición, por triplicado, de la respuesta obtenida para la muestra con una configuración de monocapa.

En el primer tramo, hasta 1350s, la densidad de corriente alcanza un valor de $7.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, correspondiente a la disolución de la capa más externa de CrN.

Seguidamente, se produce un aumento de la corriente en 1450s que se relaciona con la disolución de la primera intercara de cromo, que separa la primera y segunda capa de CrN -Figura 46-. A partir ahí, la curva i vs. t . registra un abrupto descenso de la densidad de corriente hasta valores de $4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para posteriormente, a los 1950s, dibujar una subida hasta $8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este tramo

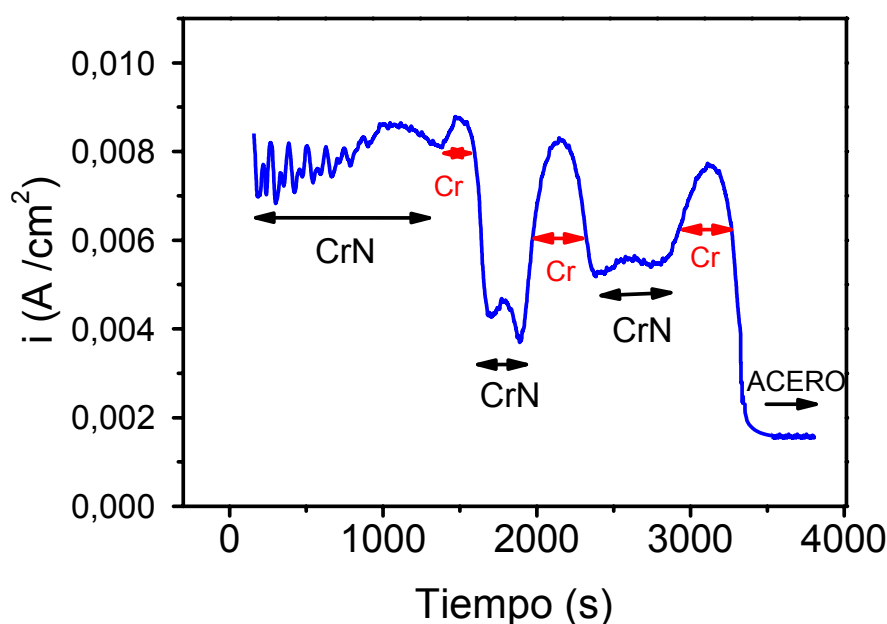


Figura 46. Registro de potencial recogido cuando se realiza el ensayo potenciostático a $+0.500\text{V}$ vs. SCE. en las muestras multicapa

corresponde a la disolución de la segunda capa de nitruro y su intercara de cromo. Este comportamiento se vuelve a repetir entre los 2432s y 3456s de ensayo, como resultado de la disolución de la tercera capa de CrN y su correspondiente intercara.

Finalmente, una vez eliminado el recubrimiento por completo, la aparición del sustrato se manifiesta por la estabilización de la corriente en valores de $1.3\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, apuntando así el final del ensayo.

Las particularidades microestructurales y de composición descritas en apartados anteriores y relativas al decapado galvanostático son también válidas aquí. Aunque, como es lógico, se manifiestan de otra manera en la curva de decapado. La mayor concentración de la fase CrN en la capa se revela por densidades de corriente más bajas, mientras que los enriquecimientos en cromo reflejan mayores velocidades de disolución. Estas diferencias son debidas al mayor carácter cerámico del nitruro frente al cromo. Así mismo, el modo potencioestático también refleja las oscilaciones de corriente sobre la línea de fondo, como consecuencia de las ya mencionadas nanosegregaciones presentes en el recubrimiento de CrN.

I.4. Morfología de la disolución

Los análisis realizados mediante microscopía electrónica de barrido permitieron estudiar la evolución del proceso de disolución de la capa, así como el estado superficial del sustrato una vez que ésta se ha eliminado completamente. En general, el aspecto superficial, al final de los distintos ensayos descritos, es una superficie homogénea libre de picaduras.

En la Figura 47 se recogen las micrografías correspondientes al aspecto superficial que presentan las muestras antes del tratamiento y durante los diversos estadios de decapado. Los análisis realizados mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie corresponden a distintos puntos de la curva de decapado marcados con letras A, B, C, D y E recogidos en la Figura 42.

Inicialmente, la muestra presenta un aspecto homogéneo -Figura 47a-, mientras que la extraída en el instante A de la curva de stripping - 1000s- revela un ataque generalizado de la superficie que se manifiesta como un aumento de la porosidad del recubrimiento, Figura 47b.

Para mayores períodos de tratamiento, punto B, la inhomogeneidad superficial es aún mayor, Figura 47c. El ataque parece nuclearse en forma de gotas en algunas zonas de la superficie, para luego crecer de forma concéntrica. De manera, que cuando varias zonas anejas se juntan dejan al descubierto un área más grande de la capa de anclaje de Cr.

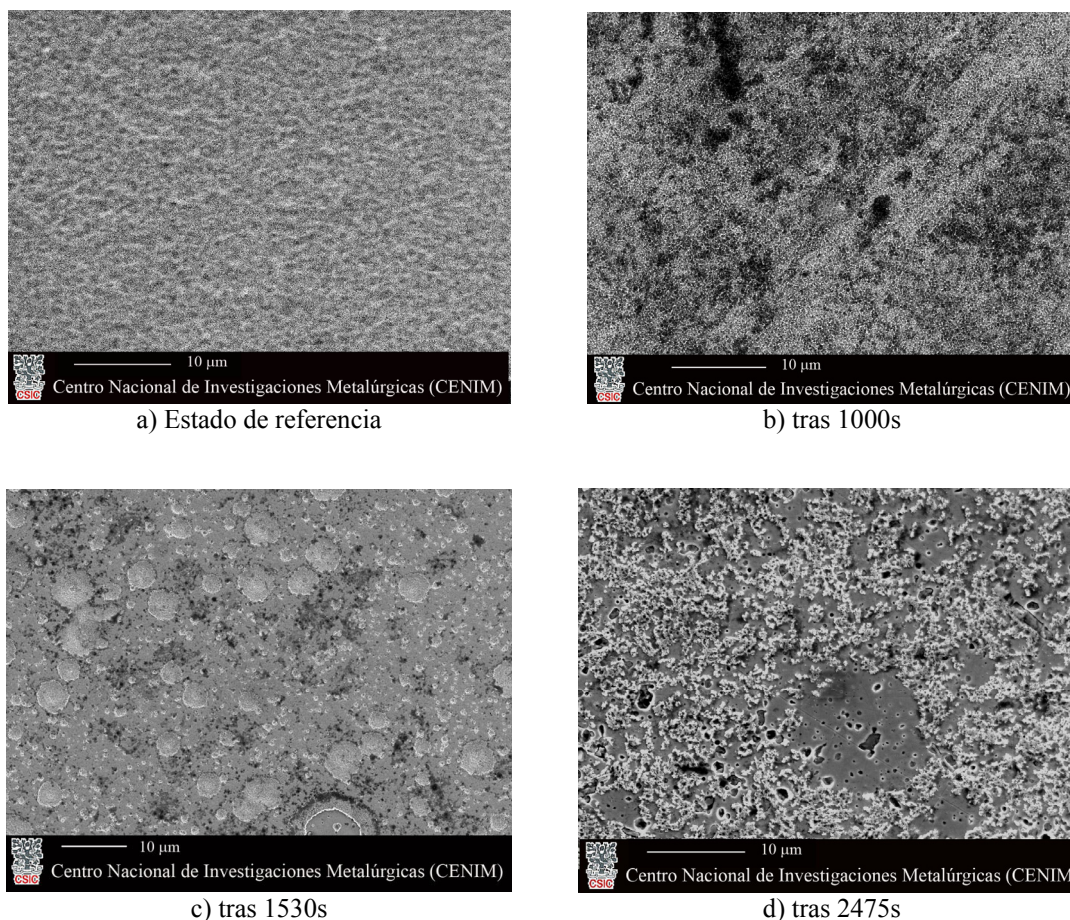


Figura 47. Imágenes superficiales de una muestra con recubrimiento multicapa en diversos momentos del decapado

Por último, las micrografías correspondientes a tiempos mayores, punto C, muestran el acero del sustrato parcialmente recubierto por los restos de la última capa de Cr, Figura 47d.

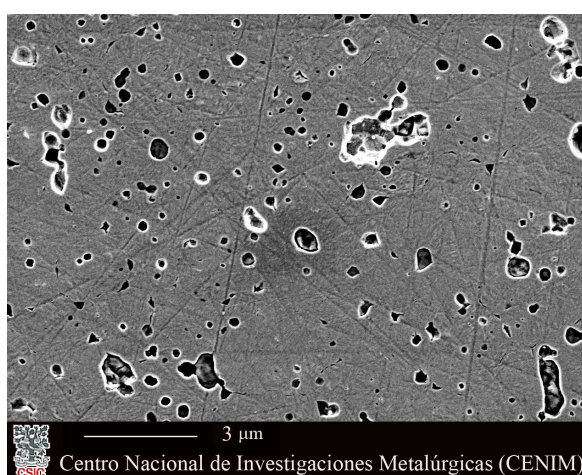
Una vez finalizado el proceso de decapado, la superficie presenta un aspecto brillante. Al contrario de lo que sucede en cada una de las etapas intermedias del proceso de disolución de la capa de CrN, cuyo aspecto en los distintos estados de eliminación es de color marrón grisáceo.

Las micrografías de la superficie y del corte transversal correspondientes al punto final del decapado se recogen en la Figura 48. En ellas se distingue la aparición unos puntos negros, Figura 48a, y que corresponden a los carburos constituyentes de la aleación. Este hecho se corrobora en el análisis EDS -Figura 48b- que revela un enriquecimiento en C y W en dichas zonas.

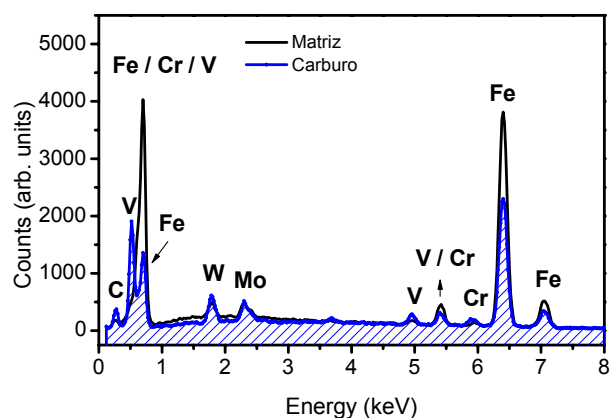
La incipiente disolución de los carburos, debido a la alta reactividad química de este sustrato, podría invitar a pensar que el acero ha sufrido daños de forma análoga a lo que sucede en el

decapado químico. Sin embargo, el corte transversal de las probetas indica que se trata de daños muy superficiales. No existen apenas picaduras, y las existentes poseen una profundidad media inferior a $0.5\mu\text{m}$, hecho que supone apenas un ligero ataque de la superficie asegurando que se mantiene la integridad del sustrato.

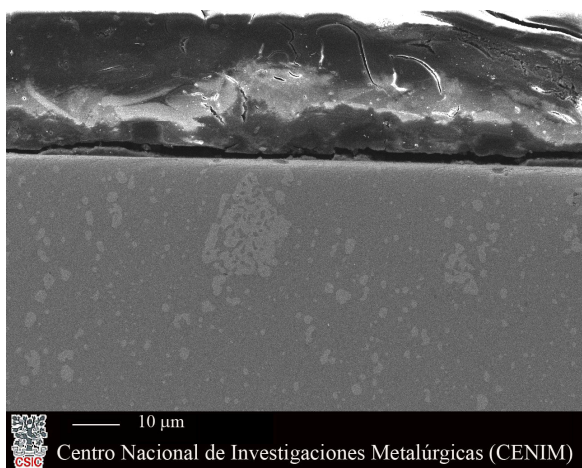
Por el contrario, un exceso en el tiempo de tratamiento del orden del 30%, conduciría a un aspecto notablemente distinto. El ataque producido es más severo -Figura 49-. La disolución de los carburos es completa, y como consecuencia, genera un aumento de la rugosidad superficial, que repercutirá negativamente en la calidad de las capas re-depositadas, y obligará a la realización de un mecanizado superficial de la muestra hasta conseguir un acabado superficial adecuado, antes de la segunda deposición.



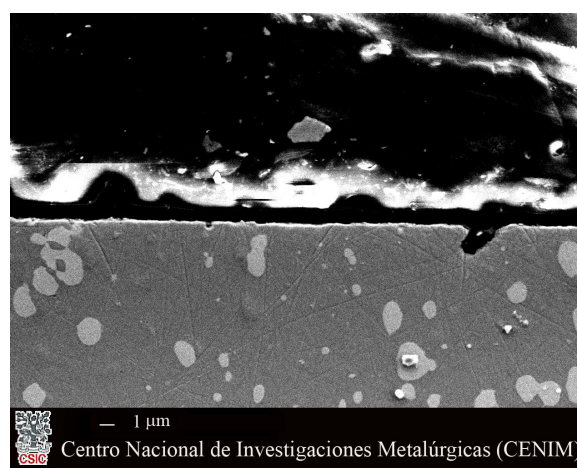
a) Imagen SEM de la superficie de las muestras multicapa en el punto D de la curva de decaído.



b) EDS de la superficie en mostrada en la imagen a)



c) Detalle del corte transversal de la muestra mostrada en a).



d) Detalle del corte transversal de la muestra mostrada en a).

Figura 48. Muestra multicapa tras 2950s de tratamiento –punto D de la curva de decaído–.

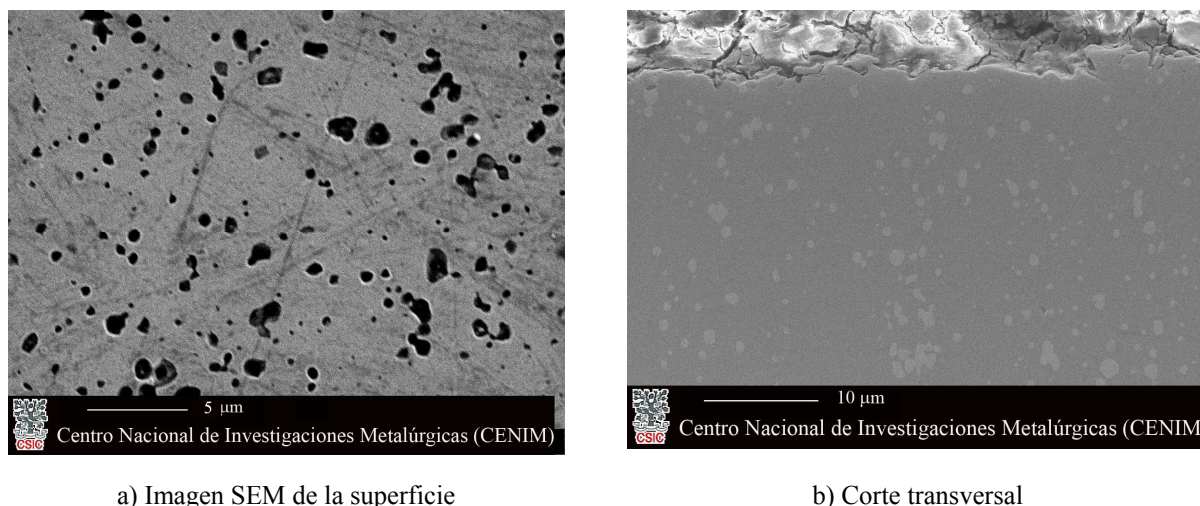


Figura 49. Muestras multicapa en el punto E de la curva de decapado ~30% más de tiempo requerido-.

1.5. Análisis XPS de la disolución de los recubrimientos de CrN

Hasta ahora se ha descrito cómo mediante los análisis de voltametría cíclica se han determinado los procesos redox que tienen lugar en el recubrimiento para conseguir una eliminación efectiva del mismo. Además, los análisis realizados mediante microscopía electrónica de barrido, permitieron estudiar como ocurre el proceso de disolución de la capa desde un punto de vista morfológico. Sin embargo, hasta ahora no se ha establecido el mecanismo por el cual tiene lugar el decapado ni se han analizado las especies implicadas en el proceso. Para ello se ha realizado el estudio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en las diferentes etapas de decapado. Para modelizar el proceso de decapado y a su vez relacionarlo con el estudio morfológico realizado, los análisis de XPS se realizaron tanto en muestras de CrN depositadas mediante haz de electrones, como en muestras parcial y completamente decapadas, correspondientes a los tiempos de decapado designados por A, B, C y D en la curva de potencial frente a tiempo de la Figura 42. Las muestras se extrajeron de la solución de decapado deteniendo el ensayo de decapado galvanostático en el punto deseado, luego se aclararon con agua destilada y se secaron con aire caliente.

1.5.1. Recubrimientos de CrN originales

Los espectros generales de XPS obtenidos para los recubrimientos originales de CrN revelan los picos correspondientes a los elementos principales: Cr, N y O -Figura 50a-, tras un decapado

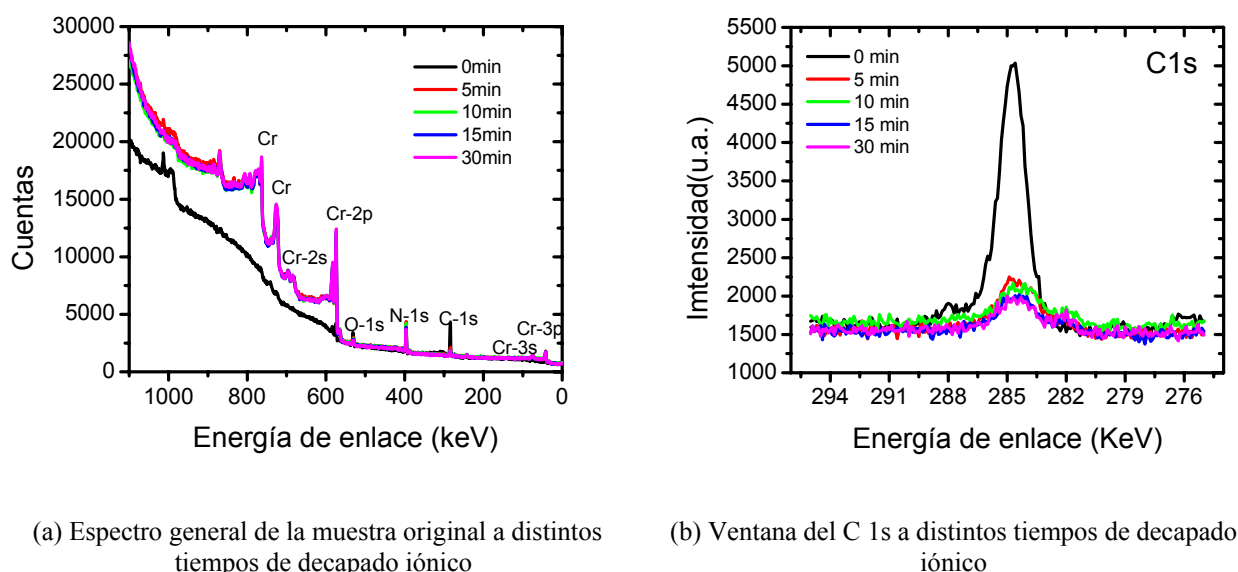


Figura 50. Espectros de las muestras originales de CrN

iónico de 30 minutos con argón. Una vez eliminadas las impurezas, las ventanas de alta resolución de cada elemento fueron calibradas utilizando el pico del C 1s -Figura 50b- cuya energía de enlace se localiza en 284.8eV para componentes hidrocarbonadas²¹⁹.

La ventana de alta resolución del N 1s muestra un pico ancho localizado a 397eV. Su ajuste revela que dicho pico se encuentra en realidad formado por dos contribuciones, localizadas en energías de enlace de 396.8eV y 398.0eV, respectivamente -Figura 51a-. La contribución mayoritaria se corresponde con la presencia del nitruro metálico cuyo pico teórico se sitúa entre 396.6-396.8eV. La segunda contribución, situada a 398.0eV, es mucho menos intensa, y podría estar relacionada con la presencia de Cr₂N, aunque su energía se halla ligeramente desplazada hacia valores mayores que los descritos por este nitruro en la bibliografía (397.6eV).

La deconvolución del pico del cromo Cr 2p_{3/2} da lugar a tres componentes de intensidad similar, localizadas en 574.0eV, 575.0eV y 576.4eV (Figura 51b). El pico de menor energía corresponde al cromo metálico. El segundo, situado en 575.0eV, se correspondería con el CrN cuyo valor de referencia está localizado a 575.8 eV. Y finalmente, el pico más amplio descrito en 576.4eV podría relacionarse con la presencia de Cr₂N.

Sin embargo, tanto el desplazamiento de este pico a mayores energías que las descritas en la literatura²¹⁹, como su mayor anchura, podrían estar indicando la presencia de óxidos de cromo tipo

Cr_2O_3 (generalmente localizados en energías de enlace comprendidas entre 576 y 576.6eV), sugiriendo el solapamiento entre los picos correspondientes al Cr_2N y Cr_2O_3 . La presencia de especies oxidadas de cromo en la superficie del recubrimiento, ya se apreció en los tratamientos de imagen realizados para estas muestras -Figura 44c-. En dicha figura, la presencia de una capa de color verde en la parte más externa del recubrimiento se asociaba la presencia de especies de mayor densidad que el propio nitruro de cromo, identificándolas como óxidos.

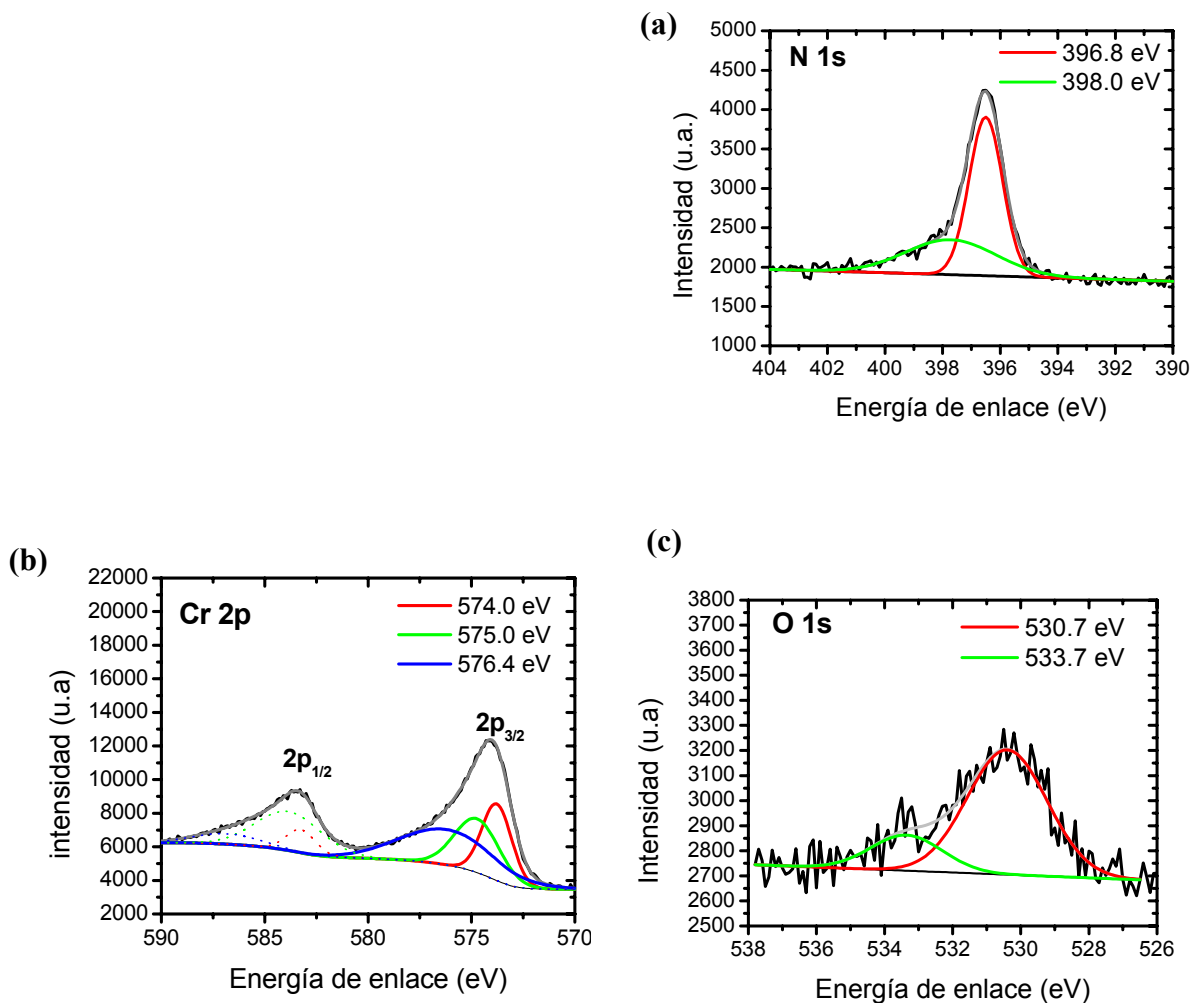


Figura 51. Ventanas de alta resolución de los distintos elementos y sus correspondientes ajustes para el recubrimiento original de CrN.
(a) N 1s; (b) Cr 2p; (c) O 1s

Por último, en la Figura 51c, también se recoge la ventana de alta resolución del O 1s tras 30 minutos de decapado iónico. La deconvolución de este pico indica que en realidad está constituido por dos picos situados en 530.7 y 533.7eV. La primera componente, representaría el oxígeno estructural (O_2^-), mientras que la señal descrita en valores de 533.7eV se correspondería con la

existencia de enlace del agua (O-OH). Esta última contribución ha sido referida en la bibliografía a 533.3eV para materiales que presentan adsorción de agua²²⁰.

Por tanto los recubrimientos de CrN originales depositados por haz de electrones están compuestos principalmente por CrN y Cr₂N, con una pequeña proporción de Cr₂O₃.

Cuando esta muestra se somete al decapado la superficie de la misma se modifica de modo que los espectros cambian de forma notable como consecuencia de su disolución. En la Figura 52 se muestra la evolución de los espectros de cada uno de los elementos analizados, N, Cr y O, a los distintos tiempos de decapado electroquímico. Los espectros están desplazados en el eje y en unidades arbitrarias para una mejor observación de su evolución.

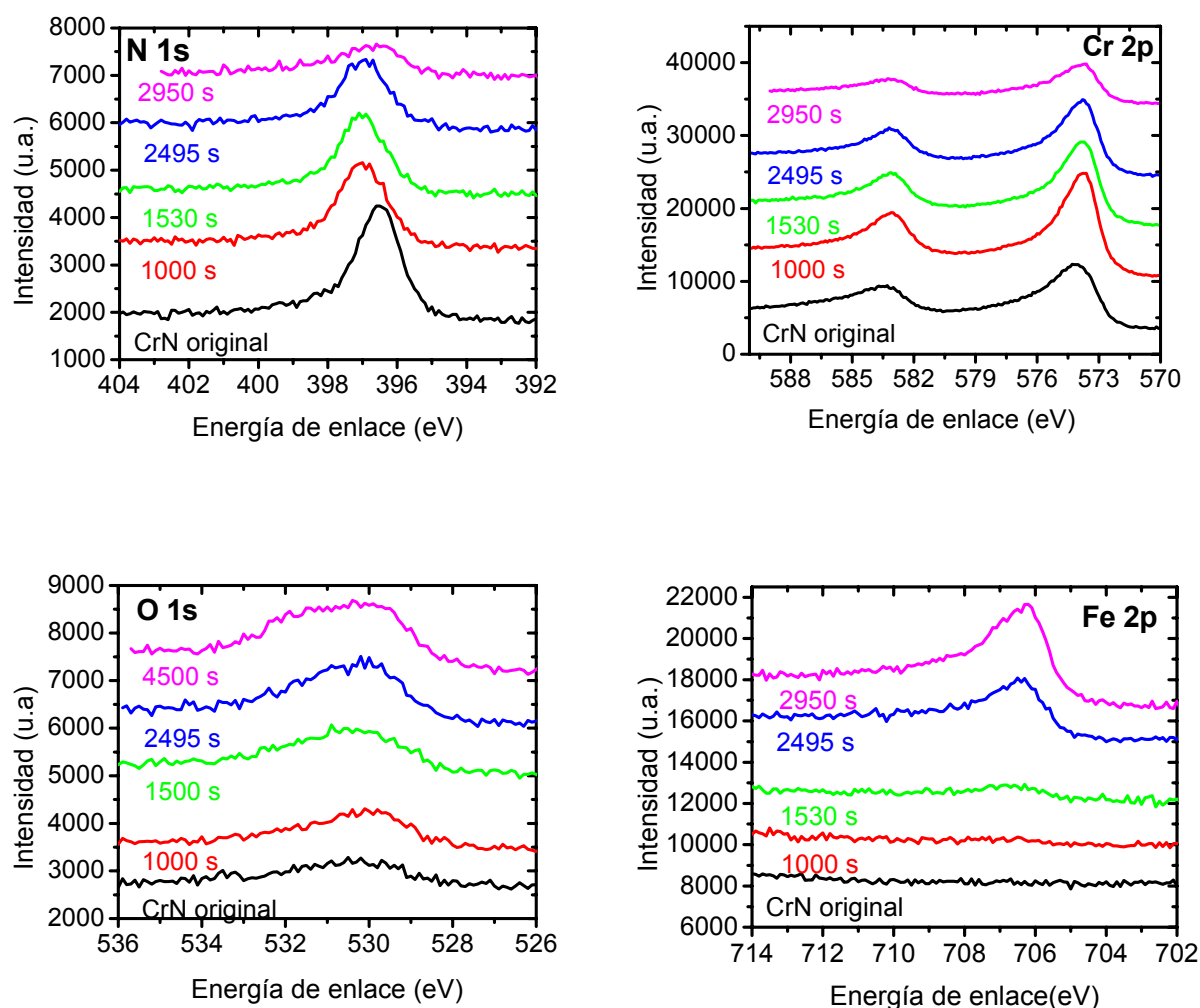


Figura 52. Espectros de N1s, Cr2p, O1s, Fe2p correspondientes a las muestras procedentes de distintas etapas de decapado.

El espectro del Cr-2p -Figura 52b -, muestra un incremento de la intensidad con el tiempo de decapado, en comparación con las muestras originales. Paralelamente, el pico N-1s -Figura 52a-, muestra una continua disminución de su intensidad con el tiempo de tratamiento. Por el contrario, los picos correspondientes al O-1s -Figura 52c- y Fe-2p -Figura 52d-, se resuelven cada vez mejor con el tiempo de tratamiento galvanostático. Por último, al final del decapado del recubrimiento se manifiesta claramente la señal del Fe proveniente del sustrato -2950s-

Los análisis en profundidad de los espectros correspondientes a cada uno de los elementos permiten entender más claramente los cambios de composición producidos en la superficie en cada una de las etapas de decapado.

1.5.2. Muestras decapadas durante 1000s.

El primer grupo de muestras decapadas estudiadas, corresponden a aquellas que habían sido sometidas al tratamiento durante 1000s -punto A en Figura 42, y micrografía (b) de la Figura 47-. En este estadio del decapado, se ha eliminado la mayor parte de la primera capa de CrN, y se comenzaría a distinguir la primera intercara de cromo. Sin embargo es importante señalar, que dadas las particularidades que presentaba esta muestra, en realidad el $t=1000s$ correspondía al decapado de la primera intercara de Cr de la doble intercara de cromo que fue detectada.

El análisis detallado de la ventana de Cr2p_{3/2}, se ha realizado utilizando una función gaussiana pura -Figura 53a-. De este modo se obtienen tres contribuciones al pico total del cromo: 574.4eV, 574.8eV y 576.2eV.

De acuerdo con Milosev et al²²¹, la componente situada en energías menores, se correspondería al CrN ya que según estos autores, el pico correspondiente al CrN bombardeado con argón se sitúa en 574.5eV y su anchura de pico a media altura (FWHM) es de 2.9. Por tanto, el menor tamaño del pico revelaría una reducción de la componente nitrurada motivada por su oxidación. El pico intermedio, 574,8eV estaría relacionado con la presencia de un oxinitruro Cr(NO) cuyo valor de referencia se localiza en $575,3 \pm 0,1eV$. Y por último, la componente localizada en 576,2eV se asociaría a la presencia de Cr₂O₃, cuya energía de enlace teórica se sitúa según estos autores en 576,33eV y con un FWHM= 2.6.

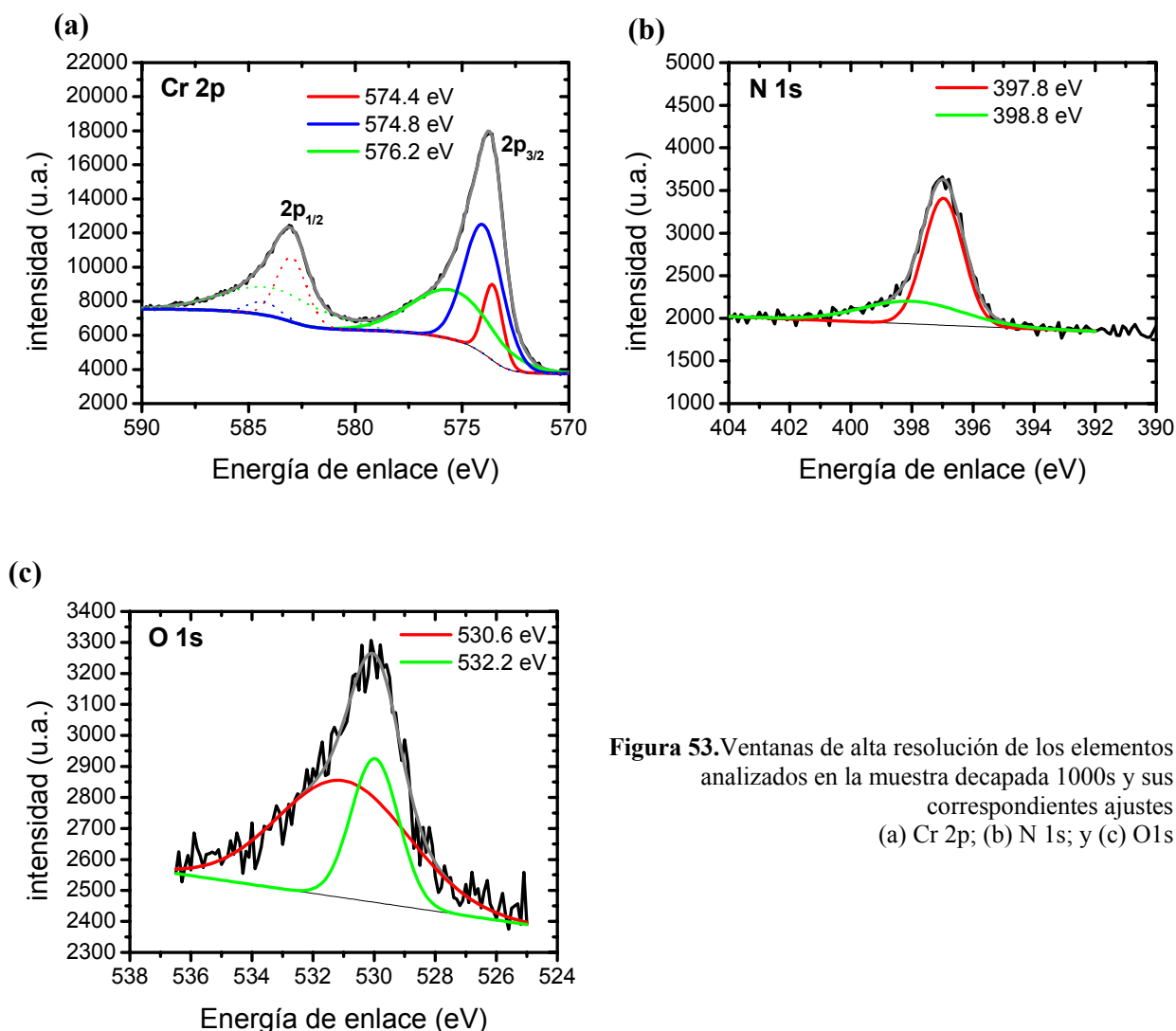


Figura 53. Ventanas de alta resolución de los elementos analizados en la muestra decapada 1000s y sus correspondientes ajustes (a) Cr 2p; (b) N 1s; y (c) O 1s

Sin embargo, esta interpretación no parece del todo lógica puesto que para $t=1000s$ la capa más externa nitrurada sí se ha eliminado.

Por otra parte, la mayoría de los autores como Liu²²², centran el pico del CrN en 575,8eV (y no en 574,5eV como indica Milosev), de forma que el máximo de energía descrito en 574, 4eV estaría asociado al Cr metálico, cuyo valor de referencia está en 574,3eV, y no al CrN. Además, su menor tamaño se podría explicar como resultado de la oxidación que ha experimentado la muestra por efecto de la polarización galvanostática. El pico intermedio descrito en 574,8eV y cuyo tamaño ha aumentado respecto de la muestra sin tratar, apoya la idea de que esta componente,

ahora predominante, pudiera estar relacionada con la presencia de oxinitruros de cromo, Cr(NO) formados por la sustitución de los átomos de N por oxígeno.

Análogamente, la tercera componente presenta un mayor tamaño, posiblemente como consecuencia del aumento de la componente oxidada Cr₂O₃ que se localiza en energías de enlace de 576,3eV (FWHM= 2.6). No obstante, la mayor anchura obtenida para este pico, 4.5, respecto a la teórica induce a pensar que aún puede existir una cierta contribución de Cr₂N solapada con ella.

Tanto en uno u otro caso, la oxidación de las componentes nitruradas deberían inducir cambios en la ventana del pico del N-1s. Un detenido análisis del pico del nitrógeno revela que éste se ha desplazado hacia energías de enlace ligeramente superiores, en comparación con la muestra de referencia -Figura 53b-. Su deconvolución todavía indica la existencia de dos contribuciones, aunque la intensidad del pico dominante es inferior a la de la muestra sin tratamiento galvanostático, Figura 51a. Las dos componentes se sitúan en 397,8eV y 398,8eV respectivamente. El pico localizado en energías bajas está asociado a la presencia de nitruros metálicos. Sin embargo, su energía se corresponde más con la estequiometría Cr₂N –localizada en 397,6eV-, que con la asociada a un nitruro tipo CrN, cuyas energías se centran entorno a 396,6-396,8eV. La segunda contribución, localizada en energías de enlace de 398,8eV, resulta más complicada de interpretar. Esta dificultad se debe a que la energía de enlace de ambos picos se ha desplazado hacia energías mayores respecto de la de los picos teóricos referidos para el CrN y el Cr₂N en la bibliografía. Según Baker²²³, estos desplazamientos pueden ser debidos a la presencia de nitrógeno en posiciones intersticiales de cromo Cr(N) promovidos durante la disolución de la capa. Sin embargo, otra posible explicación para estas energías de enlace cercanas a los 399eV, es la existencia de nitruros con estequiometrías no definidas. Es decir, promovidas por la presencia de compuestos oxinitrurados formados durante el proceso de oxidación del recubrimiento.

Finalmente, el estudio del pico del O-1s, revela que la asimetría de este pico se ha acentuado aún más, respecto del CrN original, y las dos componentes que lo constituyen poseen una mayor intensidad respecto de la muestra de referencia. Estos picos descritos en 530,6 y 532, 2eV respectivamente, Figura 53c, sugieren un aumento de las especies oxidadas e hidroxiladas.

Por tanto, parece que la oxidación del CrN en condiciones galvanostáticas conduce a un aumento de la presencia de especies oxidadas y de oxinitruros de cromo en la superficie, en comparación con la muestra sin tratar.

1.5.3. *Muestras decapadas durante 1530s.*

Tal y como se ha discutido en el apartado anterior, las muestras sometidas al decapado durante 1530s, ya han experimentado la eliminación de la capa más externa de nitruro y, la primera intercara de cromo, de modo que estos 1530s corresponden al final del decapado de la segunda capa de nitruro. De acuerdo a los resultados obtenidos por EDS, esta segunda capa nitrurada se hallaba enriquecida en nitruros de estequiometría CrN - ver Tabla 7-.

Por tanto, en principio la superficie a analizar mediante XPS será una capa de Cr sobre la que aún pueden existir restos de la capa de CrN disuelta. El pico del Cr 2p -Figura 54- está constituido, por dos componentes que corresponden al Cr metálico en 574.1eV y al oxinitruro de cromo en 574.5eV. Además, aparece un tercer pico localizado en 576.7eV, el cual se relaciona con la presencia de Cr₂O₃ y Cr₂N, cuyas energías de enlace están muy próximas²²⁴. El ligero incremento

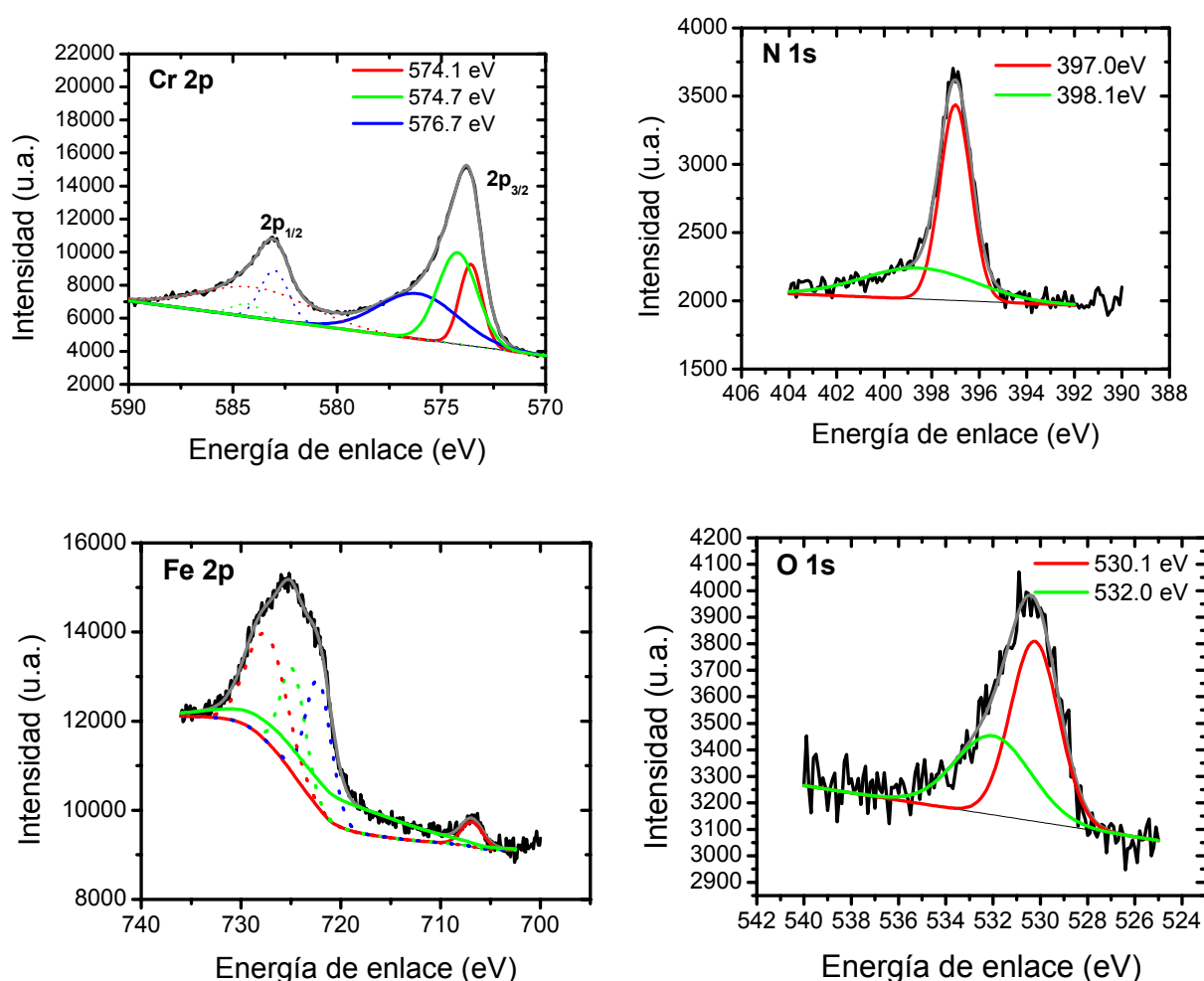


Figura 54. Ventanas de alta resolución y sus correspondientes ajustes de la muestra decapada electroquímicamente durante 1500s.

de la intensidad en el pico del cromo metálico, respecto a la muestra anterior, sugiere la existencia de una región enriquecida en dicho elemento en la interfase recubrimiento-intercara.

Al igual que lo descrito para las muestras decapadas durante 1000s, los picos del N-1s y del O-1s, están constituidos por dos contribuciones de diferente intensidad que corresponden a las especies de nitruro de cromo y oxinitruros, respectivamente. Pero, contrariamente a ellas, es posible observar también en la ventana de alta resolución del Fe un pico de pequeña intensidad asociado con la presencia de hierro -Figura 54c-.

1.5.4. Muestras decapadas durante 2495s.

Después de 2495s la mayor parte del recubrimiento ha sido eliminado dejando sólo la última capa de anclaje de cromo y, finalmente, el sustrato. Sin embargo, como la eliminación de la capa no ocurre de un modo homogéneo en toda la superficie, en algunas áreas es posible observar el metal base -Figura 47d-. Esta es la razón por la que el espectro del Fe se resuelve tan claramente para este tiempo de decapado.

En la Figura 55 se recoge el espectro del Fe 2p cuya deconvolución indica que está constituido por tres componentes localizadas en 706.7eV, 708.2eV, 712.8eV. El pico localizado a energías menores está relacionado con la señal elemental del hierro metálico cuyo valor teórico se encuentra en 707eV para la componente 2p_{3/2}. La componente situada en 708.2eV, corresponde a un óxido tipo Fe₃O₄ (referenciado en 708.2eV), mientras que el tercer pico se relaciona con la presencia de un óxido tipo Fe₂O₃ e hidróxidos tipo FeOOH cuya energía de enlace teórica se encuentra a 710.8eV y 711.3eV, respectivamente.

La presencia de esos óxidos de hierro resulta en la aparición de un pico de O-1s muy ancho, con una mayor contribución de la componente oxidada, respecto a las muestras estudiadas para menores tiempos de decapado. Su deconvolución muestra la presencia de óxidos e hidróxidos a valores de energías de enlace de 530eV y 531.5eV -Figura 55-.

Los espectros del cromo y del nitrógeno son análogos a los obtenidos para muestras decapadas durante 1530s, de manera que el análisis de los mismos, se hace extensivo para estos tiempos de decapado mayores.

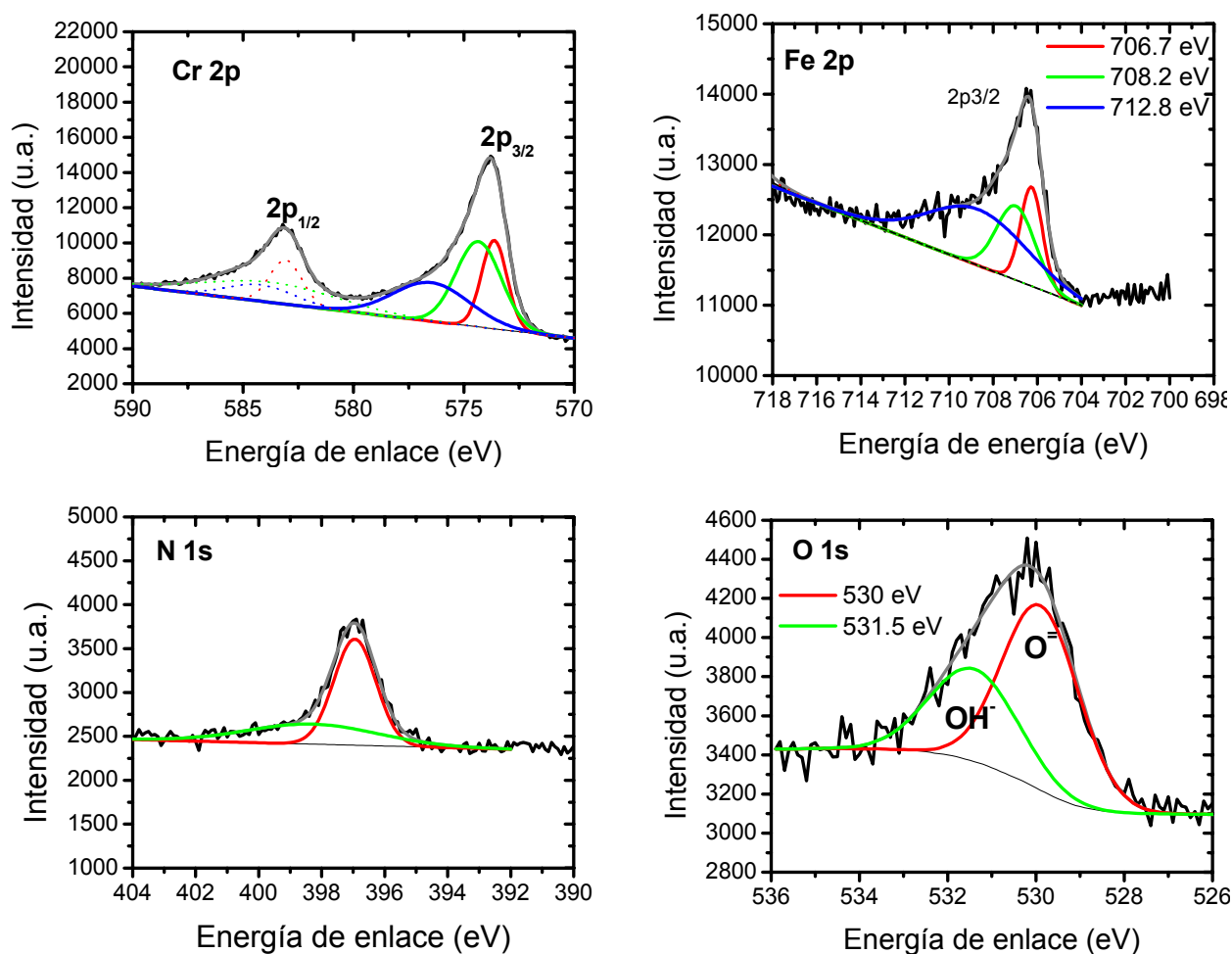


Figura 55. Ventanas de alta de resolución de distintos elementos y sus correspondientes ajustes de la muestra decapada electroquímicamente durante 2495s.

1.5.5. Muestras decapadas durante 2950s.

En la curva potencial vs. tiempo -Figura 42-, se observa que tras 2950s, el recubrimiento ha sido eliminado completamente ya que el potencial descrito es el correspondiente al sustrato. Por lo tanto, el análisis XPS debería ser análogo al realizado en una muestra de acero M2 utilizado como referencia.

El análisis de las ventanas de alta resolución de los principales elementos indica que las intensidades de los picos de Cr-2p y de N-1s disminuyen de forma notable respecto de las muestras originales y parcialmente decapadas, Figura 52. Mientras, que las intensidades del pico del O-1s y del Fe-2p aumentan drásticamente con el tiempo de decapado.

El pico del Fe-2p se resuelve con mucha mayor claridad en esta muestra decapada durante 2950s. Dicho pico presenta una intensidad muy elevada y una marcada asimetría como consecuencia de las diferentes especies presentes, que contribuyen a ensanchar el pico Fe-2p_{3/2} -Figura 56-. Tras la deconvolución, se distingue la componente correspondiente al hierro metálico localizada en una energía de enlace de 706.9eV, seguido de una segunda componente debida al óxido, Fe₃O₄, en 708.4eV. Finalmente, se observa un último pico centrado en 712.1eV, que podría ser el resultado de la presencia de FeOOH y Fe₂O₃²²⁵⁻²²⁶.

Los cambios descritos en el pico del Fe, concuerdan con los cambios experimentados en el pico O-1s respecto a las muestras anteriormente estudiadas. Como se observa en la Figura 56, hay un incremento en la componente O⁻ localizada en 532.2eV, y que se corresponde con especies oxidadas de Cr³⁺, y en la componente localizada a 530.4eV que se asocia a la señal del OH⁻

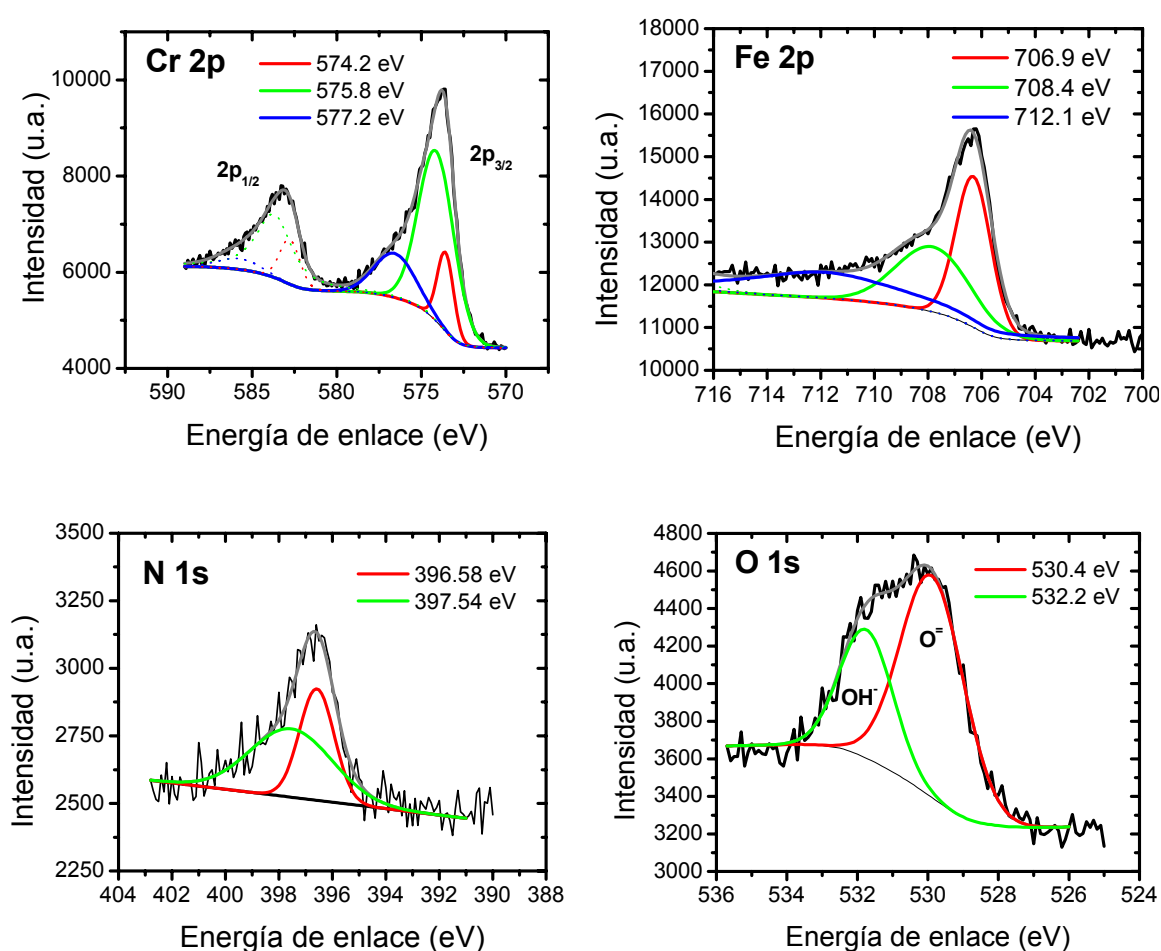


Figura 56. Ventanas de alta de resolución de distintos elementos y sus correspondientes ajustes de la muestra decapada electroquímicamente durante 2950s.

formando las correspondientes especies oxidadas de hierro Fe_2O_3 (valor de referencia 532.9eV). Finalmente, cabe destacar que pese a que tras 2950s de decapado el recubrimiento de CrN ha sido completamente eliminado, los espectros del nitrógeno y del cromo aún revelan la presencia de sus picos, Figura 57, aunque con mucha menor intensidad.

El pico del N-1s exhibe una componente correspondiente a los nitruros metálicos, que en principio podría indicar la presencia de trazas de nitruro de cromo u oxinitruros o incluso nitruro de hierro²²⁷. Según algunos autores, estos últimos se formarían durante el proceso de deposición PVD por difusión del nitrógeno dentro del acero base. En este sentido, en la bibliografía se indica que en aleaciones de titanio y aceros, el gas nitrurante puede producir un crecimiento fuera de la capa nitrurada²²⁸.

Algo análogo ocurre con el pico del Cr-2p -Figura 56 y Figura 57-. A pesar de su pequeña intensidad todavía se pueden distinguir tres componentes en el 2p_{3/2}. La contribución de menor energía de enlace 574.2eV, está ligada al pico descrito a 583.4eV en el pico Cr 2p_{1/2}, y correspondería al cromo metálico. Su menor contribución induce a pensar que realmente se está analizando el Cr presente en el acero base. La segunda componente, se localiza a muy baja energía de enlace, respecto de las correspondientes a los nitruros metálicos (575.8eV para CrN y 575.3eV para oxinitruros). La tercera componente se localiza a 577.2eV y presenta las características típicas de los picos que describen especies oxidadas, indicando la presencia de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

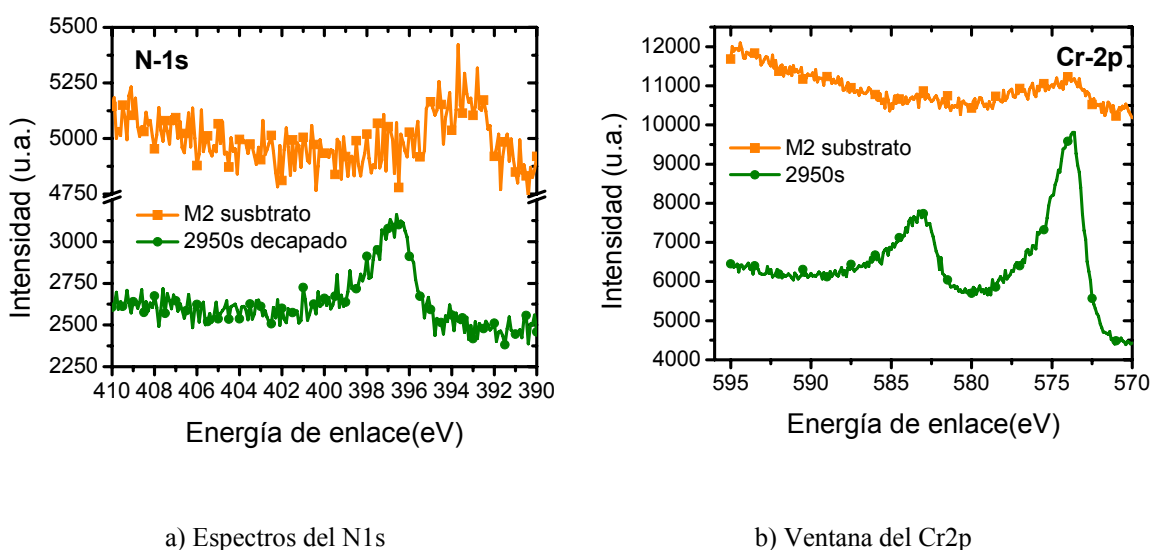


Figura 57. Comparación de los espectros de N1s y Cr2p correspondientes a la muestra decapada durante 2950s y una muestra de acero M2.

En principio estos resultados podrían sugerir que mayores tiempos de decapado podrían eliminar completamente esas trazas de N y de Cr que quedan sobre la superficie. Sin embargo, hay que tener en cuenta que mayores tiempos de decapado inducirían un aumento del ataque del sustrato, tal y como se determinó con anterioridad -Figura 49-. Un 30% más del tiempo requerido para la eliminación completa del recubrimiento induce un ataque más severo causando la disolución de los carburos y aumentando la inhomogeneidad de la superficie, obligando al uso de tratamientos de mecanizado previos al proceso de redeposición.

Por lo tanto, las principales conclusiones que se pueden extraer de los análisis XPS relativas al mecanismo de decapado electroquímico son que la oxidación anódica del recubrimiento de CrN en condiciones galvanostáticas induce a un remplazamiento del nitrógeno por oxígeno en la estructura de CrN, formando los correspondientes oxinitruros en la superficie de las muestras. Esto hace que aparentemente se describa en los espectros un aumento de la intensidad de los picos de Cr-2p y O-1s y un descenso del N-1s, con el tiempo de decapado. Los picos del Cr y de N desaparecen cuando el decapado electroquímico ha finalizado

Contrariamente a lo descrito por otros autores no se ha detectado la presencia de Cr(VI) en los análisis. Los espectros del Cr-2p no muestran en ningún caso un pico centrado en energías de enlace 578.1eV y 579.9eV correspondientes a especies de cromo hexavalente. Este resultado indica que esta especie no se halla en la superficie de las muestras, probablemente debido a su rápida difusión hacia el seno de la solución, y a la alta solubilidad de esta especie en soluciones alcalinas.

No obstante, el mecanismo de disolución del CrN pasa por el intercambio de 6 electrones, tal y como se ha comprobado con la ley de Faraday. Por ello, se hace necesario aplicar otras técnicas de análisis para detectar la existencia de especies de cromo (VI) en la solución. En el capítulo VI, se analizan las soluciones de decapado mediante: espectrometría ICP-MS, para determinar la cantidad de cromo en solución tras el proceso de decapado; y mediante cromatografía iónica, para determinar la especiación del cromo en solución.

II. Decapado de recubrimientos de CrN depositados mediante magnetrón sputtering.

El decapado electroquímico ha demostrado ser un método altamente eficaz, preciso y barato para la eliminación de recubrimientos de CrN depositados mediante haz de electrones. De modo que, en principio, este método es viable para su implantación industrial.

Sin embargo, antes de eso es necesario comprobar que el decapado electroquímico es un procedimiento general y reproducible en todas las piezas recubiertas con nitruro de cromo, independientemente del procedimiento con el que se ha depositado el recubrimiento y de las peculiaridades de éste. Por eso en esta sección se abordará la aplicabilidad del método en recubrimientos de CrN depositados mediante magnetrón sputtering y arco eléctrico.

Al igual que en los recubrimientos depositados mediante la técnica de haz de electrones, primero se realizaron las curvas de polarización tanto en las muestras recubiertas de CrN, como en el acero base, para determinar el comportamiento de cada sistema, Figura 58. Las condiciones de polarización aplicadas son las mismas que las descritas para las muestras depositadas mediante haz de electrones.

La curva de polarización correspondiente a la muestra nitrurada presenta un potencial de corrosión de +0,326V vs. SCE, ligeramente más catódico que el referido para el acero M2 del

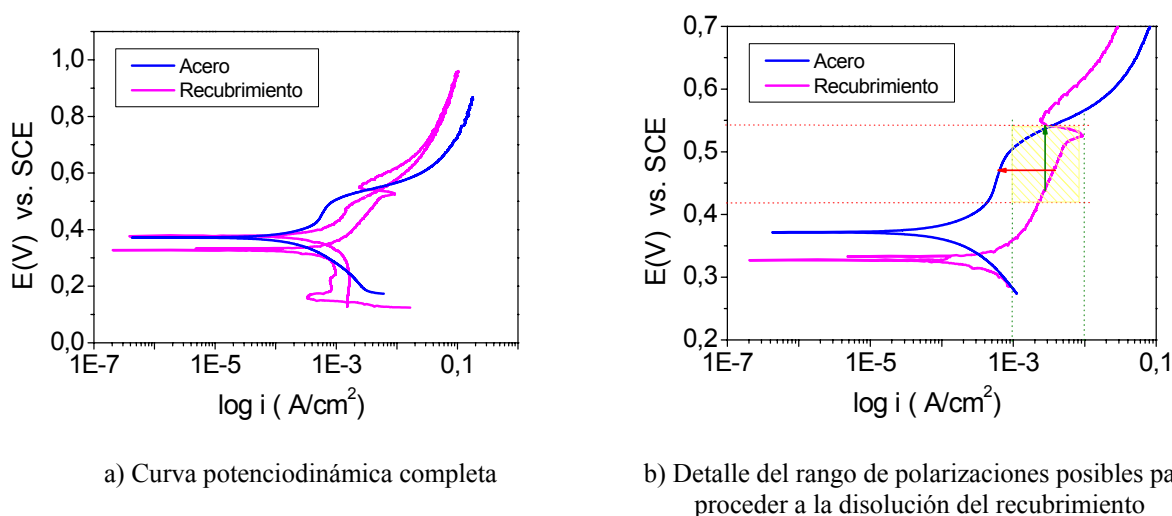


Figura 58. Polarización cíclica del CrN depositado mediante magnetrón sputtering, y del acero en la solución de permanganato.

substrato. Dicho valor es ligeramente más anódico que el obtenido para los recubrimientos depositados mediante haz de electrones cuyo potencial es de +0.300V vs. SCE.

A partir del E_{corr} , la rama anódica describe un aumento constante de la corriente con el barrido del potencial, característico de proceso de corrosión bajo un control mixto. Al igual que en las muestras depositadas mediante haz de electrones, la rama anódica descrita por las muestras recubiertas está desplazada hacia valores de densidad de corriente más altos que los del acero M2. A potenciales próximos a +0.550V vs. SCE, la curva dibuja una disminución de la densidad de corriente, análoga a la mostrada en las muestras depositadas mediante haz de electrones. A partir de ese punto, la curva describe el mismo comportamiento que el substrato, tanto en el barrido anódico como en el reverso. Este hecho indica que la eliminación del CrN finaliza en torno a dicho potencial. Por tanto, polarizando la muestra recubiertas de CrN y manteniendo la polarización durante el tiempo que sea necesario se promovería la oxidación del nitruro y la disolución completa de la capa.

Análogamente a lo descrito en los recubrimientos depositados mediante haz de electrones, la polarización deberá ser superior a 400mV vs. SCE, para evitar la deposición del permanganato. A su vez, y de acuerdo con los criterios de velocidad de disolución y sensibilidad del proceso, el potencial elegido habrá de ser aquél que permita una densidad de corriente, lo suficientemente alta como para realizar los decapados en tiempos relativamente cortos; y cuyos valores característicos para el recubrimiento y el substrato, estén suficientemente diferenciados.

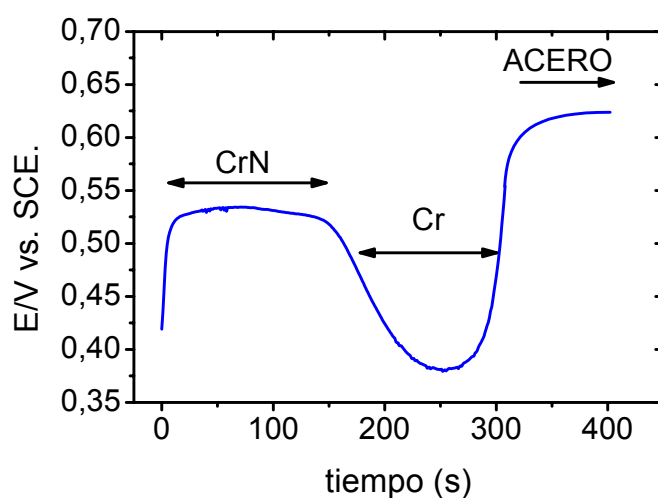


Figura 59. Ensayo galvanostático a 7.14 mA/cm^2 del recubrimiento de CrN depositado mediante magnetrón sputtering.

Por tanto, de acuerdo a la Figura 58, el decapado en modo galvanostático se deberá realizar aplicando una densidad de corriente comprendida entre $1\text{-}10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; mientras que en modo potencioestático, se deberá aplicar potenciales comprendidos entre $+0.450\text{V}$ y $+0.550\text{V}$ vs. SCE.

Los ensayos de decapado galvanostático realizados en probetas con una configuración monocapa,. Es decir, una capa de CrN seguida de una intercara de cromo, se realizaron aplicando una densidad de corriente de $7.14\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, análoga a la utilizada en los recubrimientos depositados mediante haz de electrones. Las variaciones del potencial vs. tiempo registradas durante el ensayo se recogen en la Figura 59.

En dicha figura, se observan tres regiones claramente diferenciadas. En la primera, el potencial se mantiene estable entorno a un valor de 0.52V vs. SCE durante 157s aproximadamente. En la segunda zona se describe una caída de potencial hasta valores de 0.37V vs. SCE; y finalmente, a los 320s se registra un aumento del potencial hasta valores de 0.62V vs. SCE, análogo a lo descrito en las muestras depositadas por haz de electrones. El primer tramo registrado, se asocia a la eliminación del recubrimiento de CrN, el cuál una vez decapado deja expuesta la intercara de cromo. Esta capa de cromo se elimina a un potencial menor debido a su carácter metálico. Finalmente, una vez eliminado el recubrimiento y la intercara la aparición del acero se revela mediante una subida del potencial hasta valores de 0.62V vs. SCE.

Lo primero que llama la atención de esta curva de potencial vs. tiempo es el breve período de tiempo necesario para la eliminación de la capa de CrN, únicamente 350s , frente a los $\sim 1000\text{s}$ requeridos en las muestras depositadas mediante haz de electrones -Figura 38-. Puesto que las condiciones de polarización son las mismas en ambos ensayos, este efecto sólo puede ser consecuencia del menor espesor del recubrimiento de CrN depositado mediante magnetron sputtering. Por otra parte, el tiempo requerido para la eliminación de la intercara de cromo es análogo al descrito en las muestras depositadas mediante haz de electrones, indicando que el espesor de la intercara es el mismo para ambos tipos de muestras.

Este comportamiento se confirma mediante el corte transversal de la muestra -Figura 60-. En la micrografía se aprecia que el espesor aproximado de la capa de CrN es de $0.5\mu\text{m}$, frente a $1.5\mu\text{m}$ de los recubrimientos depositados por haz de electrones, (Figura 40).

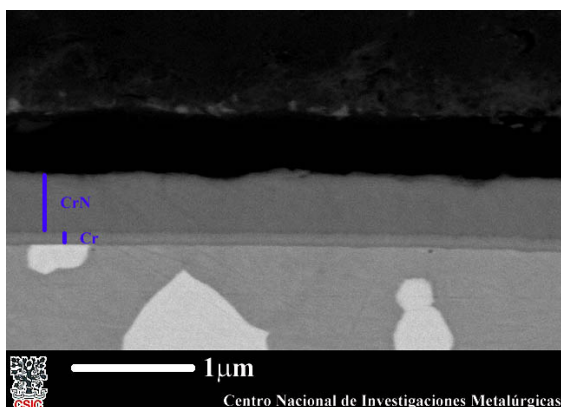


Figura 60. Imagen de retrodispersados de la sección transversal de los recubrimientos depositados mediante magnetrón sputtering.

Estos resultados demuestran una vez más la sensibilidad del método de decapado electroquímico, estableciendo su capacidad para detectar el espesor real de los recubrimientos respecto al valor teórico estimado durante el proceso de deposición. Esta característica es una de las ventajas más importantes del método de decapado electroquímico respecto del químico, ya que en éste es necesario saber el espesor del recubrimiento para estimar el tiempo necesario de decapado, mientras que en el electroquímico no.

Además, conviene resaltar que el espesor, es un dato del que no se dispondrá en situaciones reales, puesto que la técnica pretende utilizarse para eliminar restos de recubrimiento en piezas que han cumplido su vida en servicio y, que por tanto, habrán experimentado un desgaste del mismo haciendo que su espesor no sea el inicialmente depositado.

Por otra parte, pese a que las condiciones de polarización son las mismas que las empleadas para los recubrimientos depositados mediante haz de electrones, $7.14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, se observan diferencias en el potencial medio de eliminación de las capas. En las muestras depositadas por magnetrón el potencial adquirido es $+0.525 \text{ V vs. SCE}$, mientras que en los depositados por haz de electrones el potencial medio era de $+0.550 \text{ V vs. SCE}$. Análogamente, la intercara de cromo se elimina en este caso a un potencial 100 mV menor al descrito por las muestras recubiertas mediante haz de electrones, aunque el incremento de potencial registrado al final del decapado es en ambos casos similar.

Este hecho indica que las variaciones de potencial registradas durante el decapado de la capa nitrurada y de la intercara, podrían estar relacionadas con cambios en la composición respecto a las muestras de haz de electrones. De acuerdo, con lo descrito anteriormente, si el nitruro de cromo que constituye el recubrimiento presenta un potencial de eliminación más catódico (inferior), es debido a que su carácter cerámico del mismo es también menor, indicando una composición de estequiometría del tipo Cr_2N .

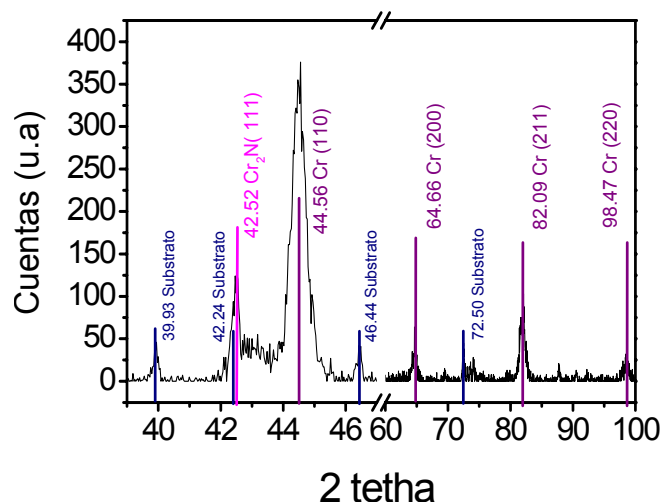


Figura 61. Espectro de rayos X del recubrimiento de CrN obtenido en la deposición mediante magnetrón sputtering.

Es precisamente esto lo que se observó en los estudios realizados por rayos X -Figura 61-. Los picos más intensos descritos en valores del ángulo $2\theta = 44.56$ y $2\theta = 42.529$, corresponden a un crecimiento preferencial de la estructura del cromo en la dirección (110), y de la estequiometría Cr_2N en la dirección (111), respectivamente. Los picos menos intensos muestran un crecimiento en otras direcciones como (200), (211) y (220) para el Cr. Pero, a diferencia de lo observado en las muestras depositadas por haz de electrones, estos recubrimientos no presentan la estequiometría 1:1 del nitruro de cromo.

Por tanto, se corrobora la hipótesis de que el valor del potencial de eliminación medio del nitruro es menor al descrito en las muestras depositadas mediante haz de electrones debido a que la composición de los recubrimientos es fundamentalmente Cr_2N , frente a la composición mixta de Cr_2N y CrN, que presentaban las muestras recubiertas por e-beam.

Por otra parte, los estudios realizados por SEM, Figura 60, permitían comprobar, que los recubrimientos depositados por magnetrón sputtering presentan una mayor homogeneidad en su estructura. Es decir, no se aprecia la existencia de las nanosegregaciones que caracterizaba a los recubrimientos obtenidos por haz de electrones. De ahí que no se hayan recogido las fluctuaciones del potencial que sí aparecían en los de haz de electrones.

La aplicación de la ley de Faraday, permite determinar el tiempo necesario para la eliminación del recubrimiento, en el caso en que el espesor del recubrimiento sea un dato conocido; o bien,

permite determinar el espesor de los mismos a partir del tiempo empleado para su decapado. En la Tabla 9, se recogen los espesores de los recubrimientos eliminados para las distintas densidades de corriente aplicadas. En todos los casos se obtienen espesores entre 0,4 y 0,5 μm para estas capas de CrN depositadas por magnetrón sputtering. Valores mucho menores que los obtenidos para las muestras preparadas por haz de electrones.

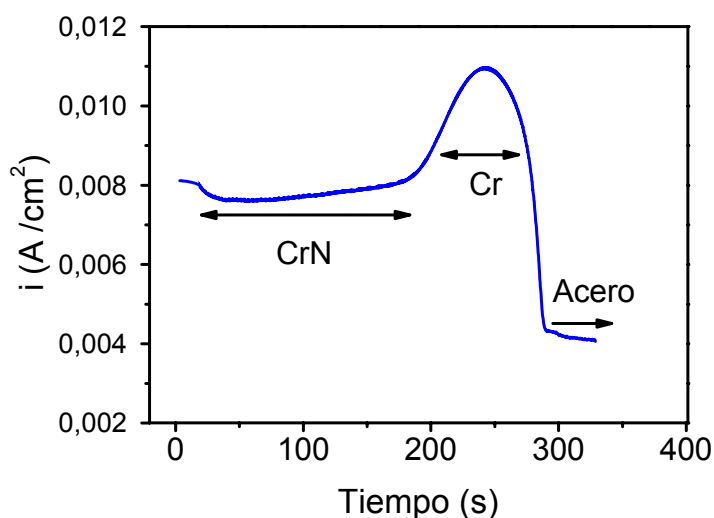
Tabla 9. Espesores obtenidos mediante ley de Faraday para los recubrimientos decapados mediante haz de electrones.

| | magnetron Sputtering | i aplicada (A/cm^2) | Tiempo(s) | Espesor (μm) |
|---|-------------------------|---------------------------------------|-----------|---------------------------|
| | Área (cm^2) | | | |
| 1 | 0.25 | 0.0027 | 970 | 0.41 |
| 2 | 0.27 | 0.0021 | 1448 | 0.53 |
| 3 | 0.26 | 0.0076 | 320 | 0.42 |
| 4 | 0.24 | 0.0084 | 389 | 0.59 |

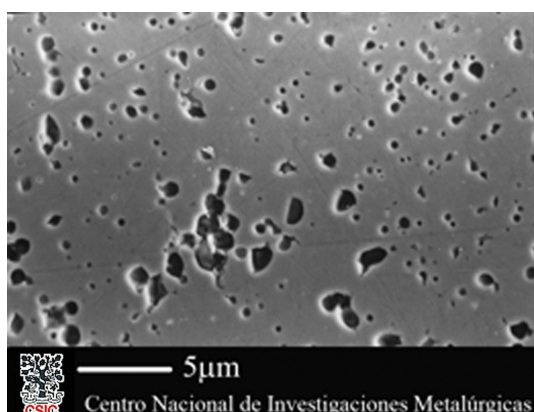
En condiciones potencioestáticas, la curva de corriente frente a tiempo es la inversa a la obtenida en el ensayo galvanostático -Figura 62-. En ella aparece un primer tramo de 200s donde la densidad de corriente descrita adquiere un valor medio de $7,8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A continuación, dibuja una subida de la corriente hasta valores de $11\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, seguida de una caída hasta $4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. De acuerdo con la estructura de la muestra, el primer tramo se relacionaría con la eliminación del recubrimiento de CrN, seguido de la disolución de la intercara de cromo, que debido a su mayor inercia química registra densidades de corriente mayores. Por último, la caída de corriente descrita al final se relaciona con la menor actividad del acero. El menor tiempo requerido para el decapado en comparación con el modo galvanostático, se debe a las inestabilidades de la corriente, cuyo valor medio es mayor que los $7,14\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ aplicados de forma constante en el modo galvanostático. Y por tanto, el tiempo necesario para su eliminación es menor.

La predominancia de la estequiometría Cr_2N en la composición respecto de las muestras depositadas por haz de electrones, hace que la densidad de corriente registrada sea mayor. Si bien es cierto, que si se compara la curva de la Figura 46, correspondiente a las muestras multicapa, en donde la capa más externa estaba enriquecida en Cr_2N , ambos registros de corriente son análogos, con una densidad de corriente del orden de $8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

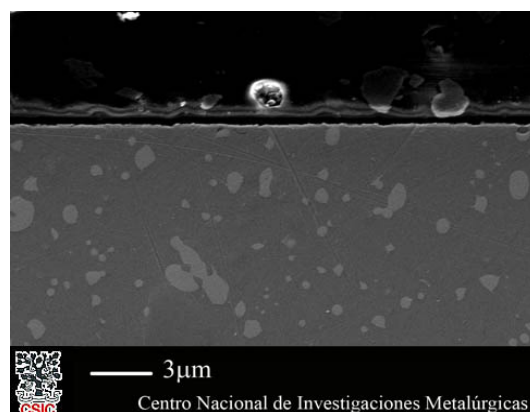
Figura 62. Registro i vs. t del ensayo potencioestático a 0.5V en muestras de CrN depositadas mediante magnetrón sputtering



Finalmente, en las micrografías SEM de la Figura 63, se aprecia el estado superficial y el corte transversal de las muestras de CrN depositadas mediante magnetrón sputtering, tras haber sido decapadas electroquímicamente en modo galvanostático. En ellas se distingue la aparición de un halo blanco alrededor de los carburos y un cambio de color de los mismos, los cuales han pasado de ser blancos-Figura 25b- a oscurecerse, indicando así el incipiente ataque de los mismos. No obstante, el corte transversal confirma que los daños ocasionados son muy superficiales sin que existan picaduras apreciables en el acero.



(a) Imagen superficial



(b) Corte transversal

Figura 63. Micrografías tras el decapado galvanostático de recubrimientos de CrN depositados mediante magnetrón sputtering.

III. Decapado de recubrimientos de CrN depositados mediante arco eléctrico.

Finalmente se procedió a realizar el mismo estudio con un último grupo de muestras depositadas mediante la técnica de PVD, arco eléctrico.

La curva de polarización correspondiente a las muestras recubiertas por arco eléctrico, se recoge en la Figura 64, y se compara con la del sustrato sin recubrir. En ella se aprecia que el comportamiento descrito por las muestras nitruradas es análogo al de recubrimientos depositados por haz de electrones y magnetrón sputtering. Durante el barrido anódico se aprecia un cambio en la forma de la curva en un potencial de 0.6V. A partir de ahí, la curva dibuja la forma de la del acero de modo que, al igual que en casos anteriores, la polarización induce la disolución del recubrimiento.

Sin embargo, al contrario de lo descrito en los recubrimientos depositados por las otras técnicas la cinética de disolución es inferior, tal y como se refleja por la disminución en casi un orden de magnitud de la corriente registrada en la rama anódica.

En principio este cambio indica una cinética menor que podría ser consecuencia de la deposición de un nitruro de estequiometría CrN de carácter más noble. Pero además, la mayor estabilidad de la capa nitrurada depositada por arco eléctrico hace que la polarización empleada hasta ahora - $\sim 7\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ -, no sea la óptima para llevar a cabo el decapado electroquímico, ya que la polarización inducida tanto en el CrN como en el acero es similar, haciendo que sus potenciales se solapen, y por tanto, impidiendo la adecuada diferenciación del final del decapado, Figura 65.

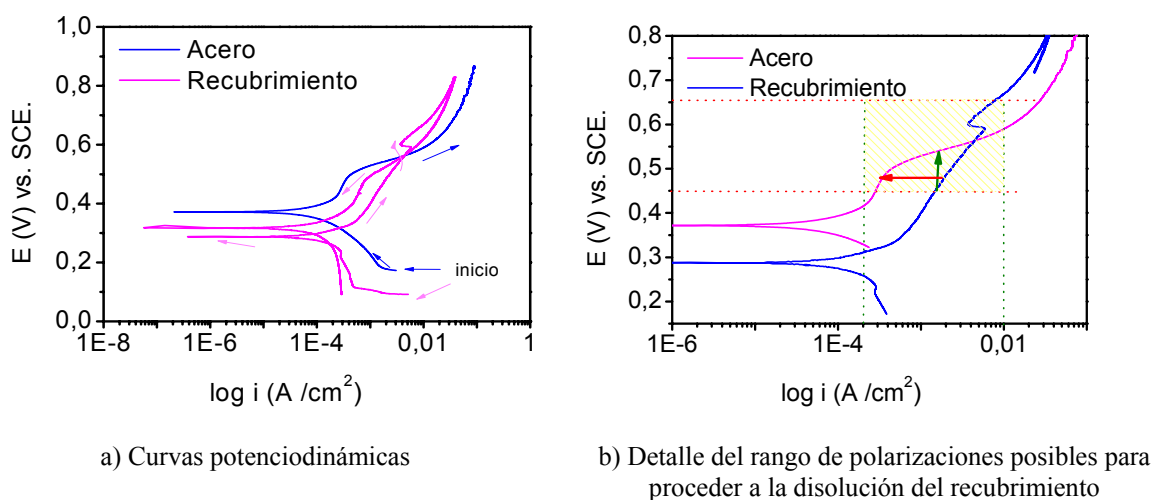


Figura 64. Polarización cíclica del CrN depositado mediante arco eléctrico y del acero en la solución de permanganato.

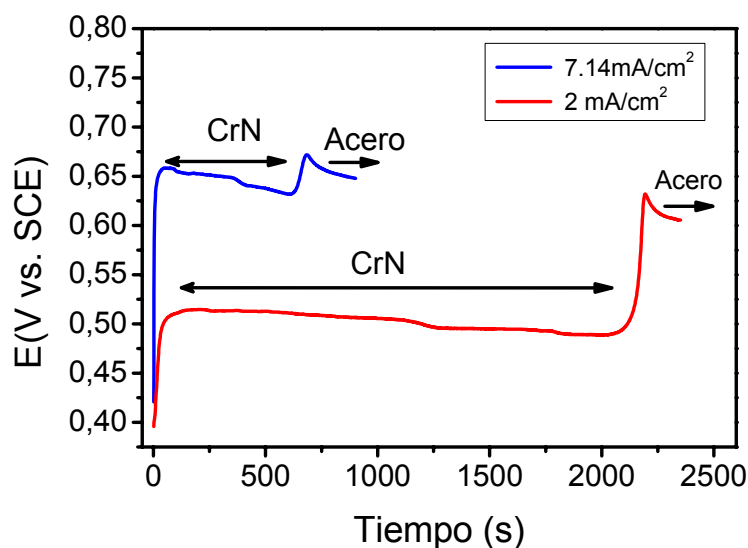


Figura 65 Ensayos galvanostáticos realizados en muestras recubiertas con CrN mediante arco eléctrico.

En dicha figura se aprecia que durante los primeros 690s el potencial medio adquirido por el sistema es de 0.64V vs. SCE. Durante este periodo de tiempo tiene lugar la eliminación del recubrimiento de CrN. Seguidamente se describe una ligera subida de potencial de tan sólo 30mV hacia valores más nobles, correspondientes al final de la disolución del recubrimiento y consiguiente aparición del acero base. El tiempo necesario para la disolución de este recubrimiento es similar al descrito para otras capas. Sin embargo, la aplicación de una densidad de corriente de $7,14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, apenas permite la diferenciación del punto final del proceso. Con el fin de mejorar la resolución del punto final del decapado, y describir un salto de potencial de al menos 100mV, es necesario aplicar una densidad de corriente menor, comprendida entre $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Aplicando una densidad de corriente constante de $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ la variación del E vs. t es el que se describe en la Figura 65 (curva roja). En el primer tramo, el potencial adquiere un valor medio de 0.5V vs. SCE, durante un tiempo ~ 2100 s. A continuación se describe una subida de potencial a valores de 0.610V vs. SCE. Este salto de potencial de 110mV señala con suficiente claridad el final del proceso y la exposición del acero. Obviamente, como consecuencia de la reducción de la densidad de corriente aplicada el tiempo necesario para la eliminación del nitruro es mayor.

El análisis del recubrimiento depositado por arco eléctrico realizado mediante difracción de rayos X, indica que los picos más intensos corresponden al crecimiento preferencial de la estequiometría del nitruro de cromo 1:1 en la dirección (200), valores de $2\theta = 43.40$, y al cromo

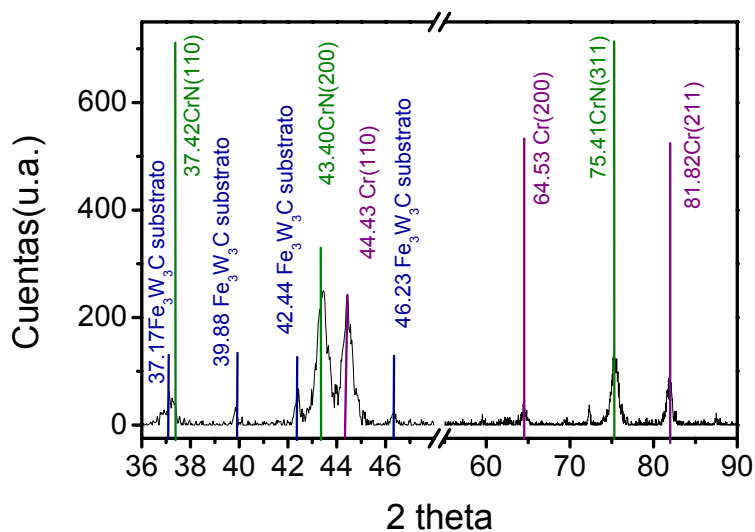


Figura 66. Espectro de difracción de rayos X obtenido para los recubrimientos de nitruro de cromo depositados mediante arco eléctrico.

metálico en la dirección (110), valores de $2\theta = 44.43$, Figura 66. Los picos menos intensos revelan el crecimiento en otras direcciones como (110) y (311) para el CrN, y (200) y (211) para el Cr, aunque en ningún caso se detectan otros tipos de nitruros con estequiometría diferente, tipo 2:1.

La presencia de la estequiometría 1:1, CrN, confirma la menor actividad en condiciones de polarización de los recubrimientos obtenidos por arco respecto de los depositados por haz de electrones o magnetron sputtering.

Otro de los aspectos llamativos de las curvas de potencial frente al tiempo registradas durante el decapado, independientemente de la intensidad aplicada, es la completa ausencia de oscilaciones de potencial. Además, tampoco se describe la caída de potencial, que precede al final del decapado, característica de la presencia de una intercara de cromo. En estas muestras, el potencial describe tan sólo una ligera disminución del potencial medio, pero no, la característica caída de potencial de la intercara de cromo. Dada la elevada sensibilidad demostrada la técnica esta respuesta sugiere que los recubrimientos se han depositado directamente sobre el sustrato de acero.

Esta hipótesis se confirmó por los análisis SEM de los cortes transversales de los recubrimientos. La imagen de electrones retrodispersados de la Figura 68, evidencia la elevada homogeneidad del

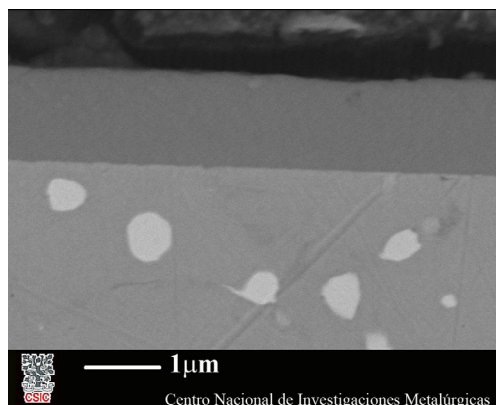


Figura 68. Imagen de electrones retrodispersados del corte transversal del recubrimiento de CrN depositado mediante arco eléctrico.

recubrimiento con un espesor de $\sim 1.2\mu\text{m}$, y confirma la ausencia de la intercara de cromo entre la capa nitrurada y el sustrato.

Análogamente, la eliminación de estos recubrimientos puede llevarse a cabo en condiciones potencioestáticas mediante la aplicación de un potencial constante de 0.450V vs. SCE. Una vez más, la elección de dicho voltaje, 100mV inferior al aplicado en otros recubrimientos de CrN, es consecuencia de la mayor estabilidad del nitruro.

El registro i vs. t obtenido se recoge en Figura 67. Durante los primeros 2300s, la densidad de corriente, cuyo valor medio es $0.12\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, describe una ligera subida. Seguidamente, se

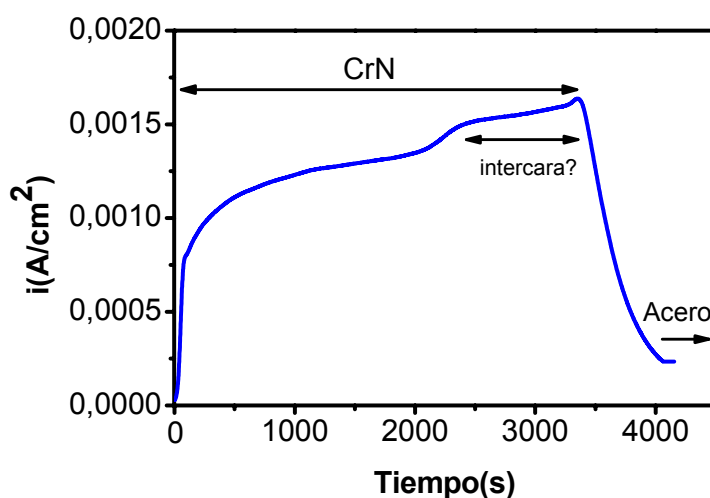
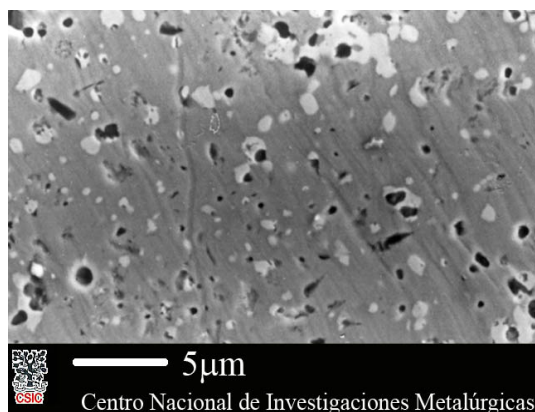
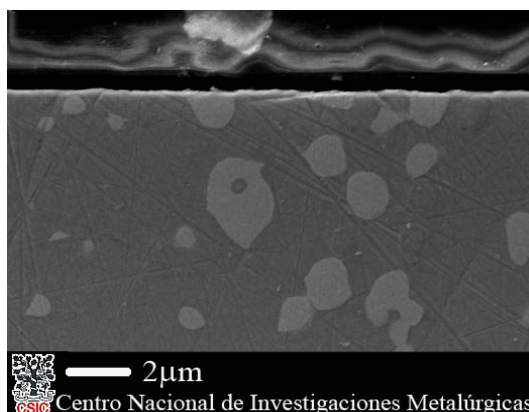


Figura 67. Ensayo potencioestático de recubrimientos de CrN recubiertos mediante arco-eléctrico.



(a) Imagen superficial



(b) Corte transversal

Figura 69. Micrografías tras el decapado galvanostático de recubrimientos de CrN depositados mediante arco eléctrico

describe un segundo tramo entre 2300s y 3300s, que dibuja un aumento de la densidad de corriente hasta $0.15\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para luego, disminuir abruptamente como resultado del final del decapado.

La diferencia de corriente entre ambos tramos no es suficiente para distinguir la presencia de la intercara de cromo. Al igual que ocurría en el ensayo galvanostático, cuando se decapa la zona del recubrimiento más cercana al sustrato, se observa un cambio en la cinética de disolución, pero aquí no es tan obvio como en los recubrimientos depositados por las otras técnicas de PVD.

Las imágenes obtenidas mediante SEM en modo de electrones retrodispersados -Figura 68- no permiten apreciar la existencia de la intercara de cromo, por lo que el incremento en corriente se podría explicar como consecuencia de un enriquecimiento local en cromo, sin que llegase a existir una verdadera intercara de cromo.

El aspecto superficial y el corte transversal de las muestras ensayadas se recogen en las micrografías de la Figura 69. Se observa que aunque la superficie revela un incipiente daño en los carburos, al igual que en muestras anteriores, el corte transversal no revela daños importantes en el acero.

Se puede concluir, por tanto, que el decapado electroquímico es aplicable a cualquier tipo de recubrimiento de nitruro de cromo, independientemente de la técnica empleada para su deposición.

Las curvas de potencial frente a tiempo -corriente frente a tiempo, en modo potencioestático-, son diferentes, en cada caso, debido exclusivamente a las variaciones de composición que presentan las capas. Estas diferencias ponen de manifiesto la precisión del decapado electroquímico, no sólo porque permite distinguir con claridad el final del decapado, sino que dependiendo de los potenciales/corrientes adquiridos, la técnica es capaz de distinguir las distintas estequiometrías del nitrógeno presentes en el recubrimiento, y la existencia o no de capas de anclaje y/o intercaras de Cr puro en los distintos tipos de recubrimiento (monocapas y multicapas).

CAPITULO III

**APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DISOLUCIÓN DE
RECUBRIMIENTOS DE CrN: BUSQUEDA DE SOLUCIONES ALTERNATIVAS**

En capítulos anteriores se ha demostrado que el método electroquímico desarrollado reúne las características adecuadas para decapar recubrimientos de nitruro de cromo, de un modo eficaz y sencillo, independientemente de la técnica PVD utilizada para su deposición. Además, dicho método ha demostrado ser muy preciso a la hora de determinar el punto final del decapado, y posee una elevada sensibilidad para detectar cambios de composición en el recubrimiento.

Sin embargo, la optimización del proceso exige un cambio en la solución utilizada, ya que las empleadas hasta ahora son complejas desde el punto de vista de su formulación y manipulación. Además presentan ciertos inconvenientes de almacenamiento, puesto que se degradan fácilmente y son difíciles de reciclar debido a las altas concentraciones de sales que contienen. Por otra parte, se trata de disoluciones excesivamente agresivas para el sustrato de acero y, presentan problemas de ensuciamiento de los útiles, por los óxidos formados durante la descomposición de la solución, y que se depositan en la superficie de los mismos.

La elección de una solución más sencilla, estable, y medioambientalmente aceptable, permitiría almacenar y reutilizar las soluciones sin riesgos de que exista una pérdida de su eficacia.

Una de las principales conclusiones recogidas en el capítulo: “Consideraciones electroquímicas del proceso de decapado químico: Estudio del mecanismo de reacción”, reveló que el efecto del agente oxidante presente en la solución de permanganato, podría ser reemplazado por la polarización externa. La acción oxidante del permanganato sólo es efectiva en potenciales inferiores a 0.4V vs. SCE de modo que si se trabaja a potenciales superiores, dicha especie no intervendrá en el proceso de disolución del recubrimiento. El proceso de decapado electroquímico desarrollado se ha optimizado para alcanzar un compromiso entre la sensibilidad, eficacia y rapidez del proceso, de modo que el voltaje óptimo de trabajo es 0.450V- 0.550V vs. SCE. Esto lleva a pensar en una posible eliminación del agente oxidante presente en la solución de decapado.

1. Desarrollo de nuevas formulaciones químicas para el electrolito.

El diagrama de Pourbaix para el cromo -Figura 70- indica que la disolución de este metal tiene lugar en medios ácidos, neutros o alcalinos mediante una polarización anódica adecuada. Salvando las diferencias entre los diagramas de dicho metal y de su análogo nitrurado, y considerando que el decapado de las piezas recubiertas con CrN, es un proceso de oxidación, la búsqueda de soluciones se centrará en aquellas que proporcionen un pH y una polarización

adecuada para situar al sistema en la región del diagrama donde se produzca la disolución del cromo - indicada en la Figura 70, zona azul-.

Sin embargo, es muy importante también, tener en cuenta el efecto que el electrolito y la polarización tendrán en el sustrato de acero; puesto que, aunque el tiempo en que ambos estén en contacto sea mínimo, éste ocurrirá de forma inevitable. Por tanto, será aconsejable emplear aquéllos medios que no ataquen a los principales elementos aleantes del sustrato para asegurar la integridad del sustrato y minimizar su ataque. En este caso los principales aleantes del acero M2 son: Fe, W, Mo, V, Cr y Mn.

Una de las características del acero de herramientas M2 es su elevada susceptibilidad a la corrosión en cualquier medio. Su microestructura compuesta por multitud de carburos de cromo, wolframio y vanadio, embebidos en una matriz de hierro, favorece la aparición de pares galvánicos en contacto con un medio acuoso desencadenando la disolución de las áreas anódicas, con la consiguiente formación de picaduras.

Por tanto, desde el punto de vista de la protección de los aceros, en principio es recomendable el uso de disoluciones alcalinas que contengan inhibidores sin un carácter oxidante inherente. Su papel consistirá en adsorber el oxígeno, que será la especie oxidante que permita la formación de hidróxidos metálicos, promoviendo la pasivación del material²²⁹. Estos inhibidores, normalmente denominados indirectos, son menos eficaces que los directos, pero el riesgo de corrosión por picaduras es menor.

Algunos de los medios que cumplirían estos requisitos son soluciones neutras-alcalinas que contengan inhibidores indirectos del tipo NaOH, Na₃PO₄, Na₂HPO₄, Na₂SiO₄, Na₂B₄O₇ o sustancias orgánicas del tipo de los benzoatos y cianamato sódico. De ellas, se escogieron el hidróxido sódico, el fosfato sódico y el perborato sódico como soluciones alternativas para reemplazar al permanganato durante el decapado electroquímico. Y en cada una de ellas se realizaron los estudios voltamétricos.

En la Figura 71 se recogen las voltametrías cíclicas del acero realizadas en las soluciones propuestas con una concentración 0.1M.

La curva se inicia siempre tras un período de estabilización del potencial a circuito abierto de unos 1200s. Desde dicho valor de OCP el barrido de potencial se realiza primero en sentido

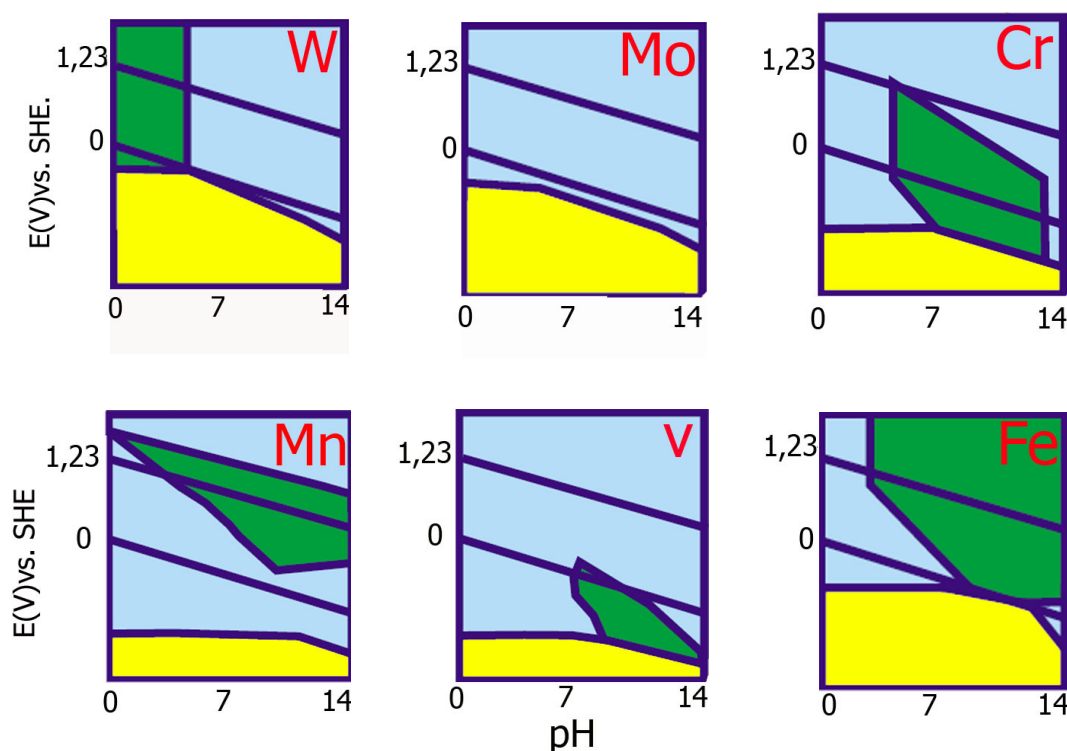


Figura 70. Diagramas de Pourbaix para distintos elementos. Zona amarilla indica zona de inmunidad. Zona verde representa la zona de pasividad y la zona azul indica zona de corrosión-oxidación-.

anódico, seguido de un ciclo reverso en sentido catódico, que una vez finalizado, vuelve al valor inicial de OCP. Las curvas se realizaron a una velocidad de barrido de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ con cuatro ciclos de barrido.

En el primer ciclo de las voltametrías -Figura 71a- se observa un pico de oxidación, cuyo máximo se halla en $+0.098\text{V}$ vs. SCE para el NaOH y el Na_3PO_4 ; y en 0.5V vs. SCE. para el $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, seguido de un incremento abrupto de corriente acompañado por la evolución de burbujas sobre la superficie de la muestra resultado de la evolución de oxígeno. Por el contrario, durante el barrido catódico no se distingue ningún pico de reducción en ninguno de los tres medios estudiados. Además, la corriente se mantiene en un valor próximo a cero para todo el rango de potencial (a excepción de la zona donde ocurre la descarga de oxígeno).

Estos picos, van disminuyendo su intensidad progresivamente con el número de ciclos realizados, y así, en el cuarto barrido -Figura 71-, ya no es posible apreciar ningún pico de oxidación en el barrido anódico. Únicamente se describe un aumento continuo de la corriente, hasta el potencial de evolución de oxígeno.

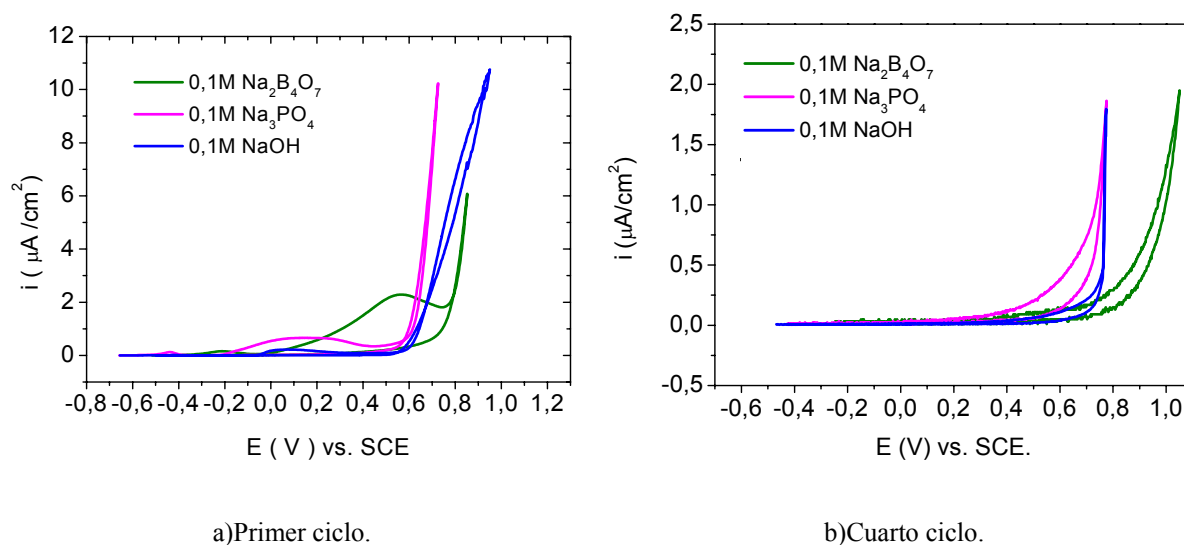


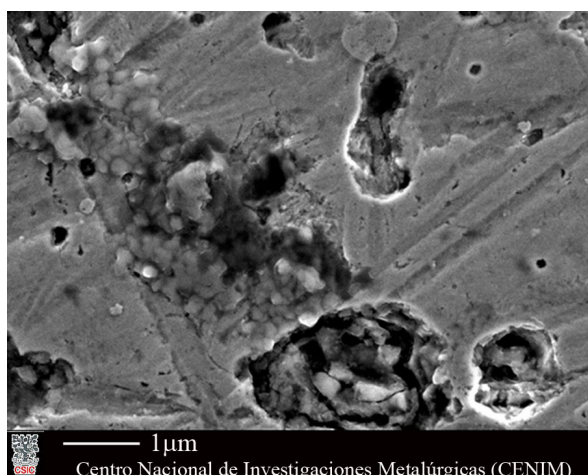
Figura 71. Voltamogramas del acero en distintas soluciones con carácter inhibidor. v. barrido: $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Asociar los picos del primer ciclo a un proceso concreto de oxidación ocurrido en el acero, es una tarea ardua debido a la multitud de elementos que contiene la aleación, quedando su identificación fuera del objetivo fundamental de este trabajo, cuyo interés fundamental es la búsqueda de un electrolito que minimice el ataque del sustrato. No obstante, la principal diferencia observada es la intensidad de los picos de oxidación registrados durante el primer ciclo. En este sentido, y en virtud de la densidad de corriente asociada a los picos, se puede establecer que la menor cinética de oxidación del acero se registra en la solución de NaOH ; y por tanto, se trataría del electrolito menos agresivo para el acero M2.

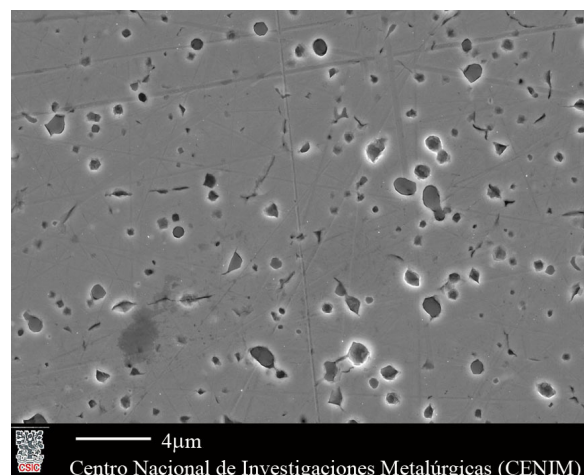
El análisis de la superficie del acero tras los ensayos voltamétricos, pone de manifiesto que la pasivación descrita a partir del primer ciclo anódico, para los tres electrolitos, se produce tras la completa disolución de los carburos presentes en el acero y consecuente desaparición del par galvánico -Figura 72-.

En los diagramas de Pourbaix de la Figura 70, se indica que aunque la matriz de Fe y algunos aleantes como el V y Mn estén pasivos en soluciones de pH alcalinos ~ 13 ; otros elementos como el Mo y el W, están activos en dichas condiciones. Precisamente, estos elementos son los aleantes mayoritarios del acero M2 -Tabla 5-, con concentraciones del orden de 4.9% y 6.3% respectivamente. Por tanto, su disolución tendrá lugar, no sólo en las condiciones alcalinas elegidas sino también en un amplio rango de pH. Particularmente cabe resaltar el Mo es un caso extremo, donde su disolución ocurrirá en todo el rango de pH.

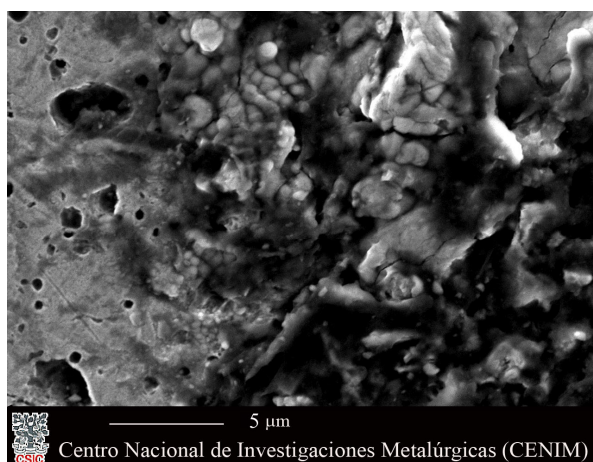
Tras voltametría cíclica



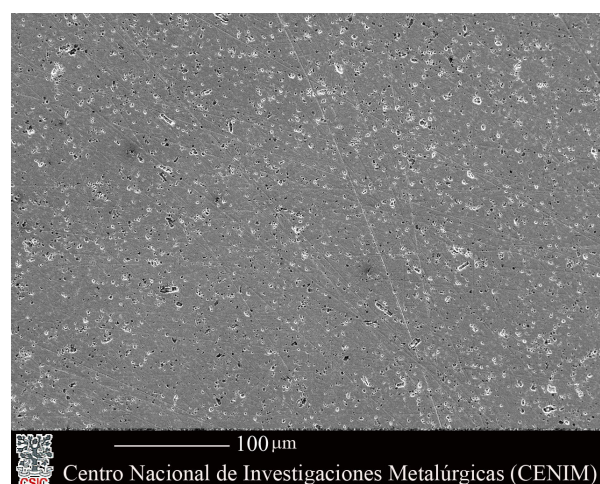
Tras 150h en inmersión



a) NaOH 0.1M



b) Na₃PO₄ 0.1M



c) Na₂B₄O₇ 0.1M

Figura 72. Aspecto del acero M2 tras los ensayos en diferentes electrolitos

La sensibilidad del método de decapado electroquímico para señalar el final del decapado, permite detener la polarización aplicada en el instante en el recubrimiento se ha eliminado por completo. Por tanto, en principio, la elección de la solución alternativa al permanganato, se basará en el daño que pueda causar al sustrato en condiciones de potencial a circuito abierto.

Con el fin de simular el tiempo en exceso que el acero podría estar expuesto a la solución tras el decapado y parada de la polarización se realizaron ensayos de inmersión durante 150h en las tres soluciones. Los resultados corroboraron la menor agresividad de la solución de NaOH. En la micrografía de la Figura 72a, se observa que en estas condiciones el acero preserva su integridad. Sólo se aprecia el inicio del ataque en la intercara carburo/matriz por la formación del par galvánico. Este resultado supone una ventaja, puesto que en las mismas condiciones, la solución de permanganato induce daños más severos y el ensuciamiento del acero.

En la solución de fosfato se forma un depósito sobre la superficie del acero tras 150h de inmersión que impide la evaluación del daño ocasionado -Figura 72b-. Por este motivo este medio se descartó como posible alternativa al permanganato. Finalmente, la inmersión del acero durante 150h en la solución de perborato -Figura 72c-, no revela grandes diferencias con la solución de NaOH, por lo que podría ser junto a ésta uno de los medios en los que se puedan realizar el decapado electroquímico.

La elección de un electrolito como el NaOH o el perborato, tiene la ventaja añadida, frente al permanganato o a los otros electrolitos ensayados, de que las piezas pueden estar inmersas en él, tras el ensayo de decapado sin que se produzca un severo ataque corrosivo. La elección del hidróxido sódico frente al perborato, reside principalmente, en que este electrolito ha mostrado una menor cinética de oxidación en los ensayos voltamétricos, aunque en las inspecciones metalográficas no se manifiesten diferencias significativas. En segundo lugar, se debe tener en cuenta que el hidróxido sódico es de uso muy común en el sector de recubrimientos dado que la técnica PVD suele coexistir con tecnología CVD- Chemical Vapour Deposition- que genera importantes residuos ácidos que se neutralizan con hidróxido sódico. Esto supondría a priori una ventaja frente al perborato, menos común en estas instalaciones y que debería ser adquirido expresamente para el proceso de decapado.

Una vez elegido el electrolito, se determinó cual era la concentración óptima. Para ello, se llevó a cabo el estudio electroquímico del comportamiento del acero y del recubrimiento en soluciones de NaOH en distintas concentraciones; concretamente 4 g/l (0.01M), 40 g/l(0.1M) y 100 g/l (1M). Los voltamogramas se realizaron en las mismas condiciones de polarización que las descritas anteriormente y se hallan recogidos en la Figura 73.

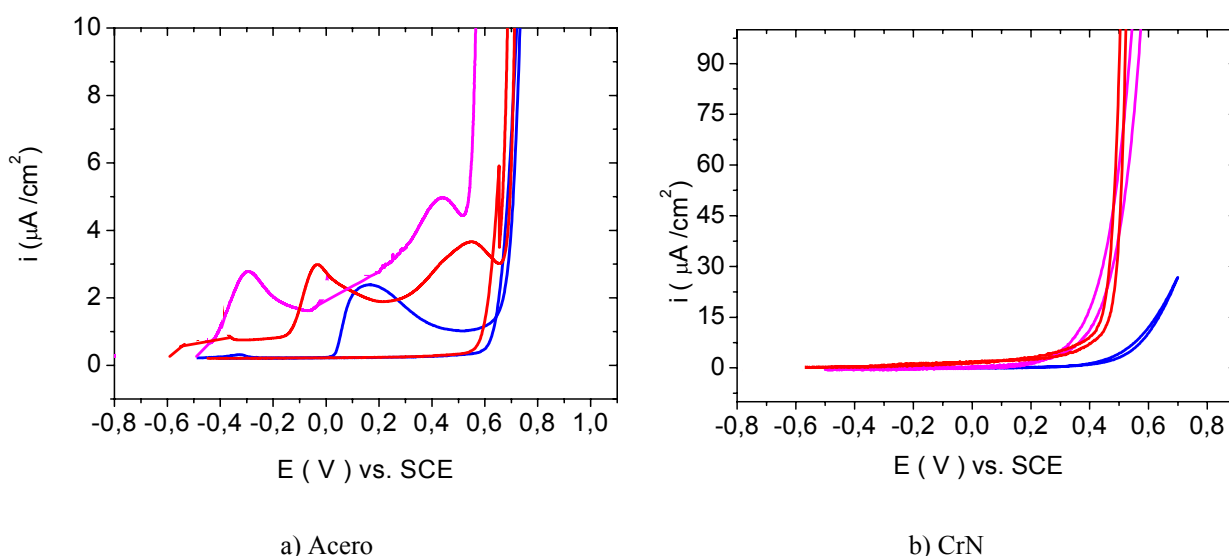


Figura 73. Primer ciclo de los voltamogramas en soluciones con distinta concentración (g/l) de NaOH. —100g/l —40g/l y —4g/l.

En dicha Figura se aprecia que para las soluciones de concentraciones 100g/l y 40g/l, durante el primer ciclo anódico, aparecen dos picos de oxidación cuya intensidad es directamente proporcional a la concentración de sales en el electrolito. Ambos picos tienen una forma muy similar en las dos concentraciones, pero se encuentran desplazados en potencial. Este desplazamiento es consecuencia del cambio de pH asociado a la concentración.

Cuanto mayor es el contenido de hidróxido sódico, mayor es el pH y por tanto, según los diagramas de Pourbaix, las reacciones de oxidación ocurren a potenciales menores. Por otra parte, la evolución de oxígeno marcada por el abrupto incremento de la corriente al final del ciclo anódico, comienza a un potencial menor cuanto mayor es la concentración del hidróxido.

Por el contrario, para concentraciones más bajas, 4g/l, sólo se distingue un pico de oxidación durante el primer ciclo anódico. Probablemente debido a que el segundo, que debería aparecer a potenciales mayores, +0.6V, queda enmascarado por la descarga del medio.

El barrido en sentido catódico no describe ningún pico de oxidación o de reducción, de modo que para potenciales inferiores a +0.6V se dibuja una línea de corriente horizontal en todo el barrido, cuyo valor de corriente es del orden de $10^{-7} \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

El análisis metalográfico de la superficie tras 150h de inmersión en soluciones de NaOH con diferente concentración, no revelaba grandes cambios respecto de los observados en la Figura 72, para soluciones de NaOH 0.1M. Este hecho indicaría, que en principio cualquier concentración podría ser susceptible de ser utilizada en el proceso de decapado electroquímico.

Hasta ahora, se ha estudiado el comportamiento del acero en las soluciones propuestas. Sin embargo, es necesario comprobar que la disolución del nitruro de cromo tiene lugar en este medio.

En la Figura 73b, se recoge el primer ciclo de las ciclovoltametrías correspondientes al CrN en la solución de NaOH con distintas concentraciones. El comportamiento del nitruro es similar en ambas concentraciones de 40 y 100g/l. El potencial a circuito abierto se sitúa en ambos casos en -0.2V vs. SCE. La densidad de corriente se mantiene constante durante un amplio intervalo de potenciales en el barrido anódico, en el que la densidad de corriente adquiere un valor próximo a cero. A partir del potencial de 0.2V vs. SCE, y durante un barrido de 150mV, la intensidad crece ligeramente $8\cdot 10^{-5} \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{V}$, para luego, describir un abrupto incremento de pendiente, a partir de 0.42V vs. SCE.

Por el contrario, en la solución cuya concentración es más baja -4g/l-, la intensidad se mantiene prácticamente constante hasta un potencial de +0.4V a partir del cual, se produce un aumento de la densidad de corriente caracterizado por un aumento de $1.5\cdot 10^{-4} \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{V}$

En todos los casos, las muestras de CrN se analizaron mediante microscopía después de los 4 ciclos de la ciclovoltametría, Figura 74. En todas ellas, se observaba un aumento de la rugosidad superficial, además de la presencia de huecos que apuntaban a un ataque del recubrimiento resultado de su disolución. El análisis mediante EDS revela la incorporación de oxígeno en la estructura confirmando su oxidación. Estos resultados, junto con la coloración amarillenta que adquieren estas soluciones tras los ensayos, propia de soluciones que contienen cromatos, confirman que en todas las concentraciones de NaOH estudiadas se produce la disolución del recubrimiento. Sin embargo, desde un punto de vista cinético, la velocidad de disolución del CrN

en soluciones de 4g/l de NaOH es menor que las registradas a 40g/l y 100g/. Por tanto, tras analizar el efecto de la concentración de NaOH se puede concluir que por un lado los cambios inducidos en el acero, tras las respectivas polarizaciones, son similares en todos los casos sin que puedan apreciarse grandes diferencias entre ellos. Y, por otra parte, desde el punto de vista cinético, la oxidación se ve menos favorecida cuanto menor es la concentración de NaOH siendo las concentraciones de 40 y 100g/l las que permiten una velocidad de decapado del recubrimiento mayor en comparación con la de 4g/l. De este modo, se concluye que la velocidad adecuada de disolución del recubrimiento y el menor daño inducido en el acero se consigue utilizando concentraciones de 40g/l de hidróxido sódico.

II. Decapado electroquímico en la solución de NaOH.

Una vez escogida la solución alternativa y la concentración más adecuada para el decapado, se determinaron las condiciones de polarización más adecuadas para llevar a cabo el decapado del CrN, con los mismos requerimientos de viabilidad, precisión y rapidez que se han descrito en capítulos previos.

En la Figura 75 se comparan las curvas potenciodinámicas realizadas en NaOH 40g/l del acero M2 y del recubrimiento de CrN.

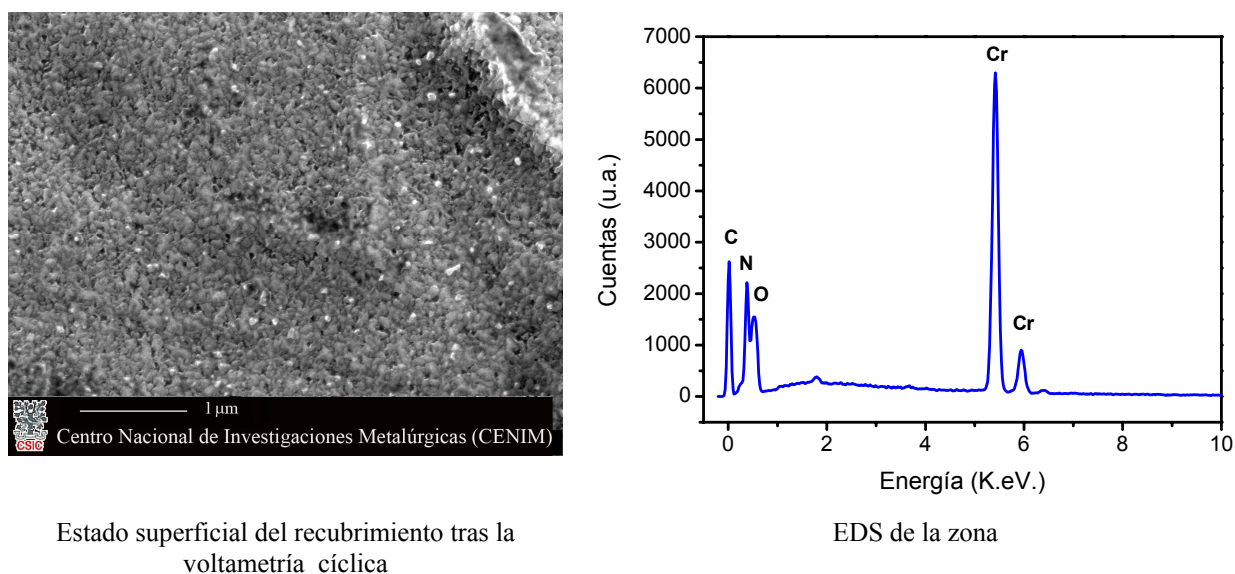


Figura 74. Estado superficial y análisis EDS del CrN realizado tras ciclovoltametría en una solución de NaOH

Los resultados revelaron la diferente actividad que presentaba el acero del sustrato, M2, y las muestras nitruradas en estas soluciones de hidróxido sódico. La curva de polarización del acero M2 -Figura 75a-, describe un potencial de corrosión de -0,70V vs. SCE. Tras una primera etapa de activación inicial, la rama anódica de la curva dibuja un tramo pseudo-pasivo de unos 200mV de amplitud, seguido de un tramo de pasividad de unos 700mV de longitud en donde la densidad de corriente se mantiene constante. Por otra parte, el barrido reverso discurre en valores de densidad de corriente inferiores, apuntando así a la existencia de cambios en la superficie, durante el barrido anódico de la curva.

La curva de polarización correspondiente al nitruro-Figura 75b- describe un potencial de corrosión más noble, localizado en -0,250V vs. SCE. A partir de dicho valor, la rama anódica describe un aumento continuo de la corriente. Además, la rama anódica está desplazada hacia valores de densidad de corriente menores respecto de los descritos para el acero. Este

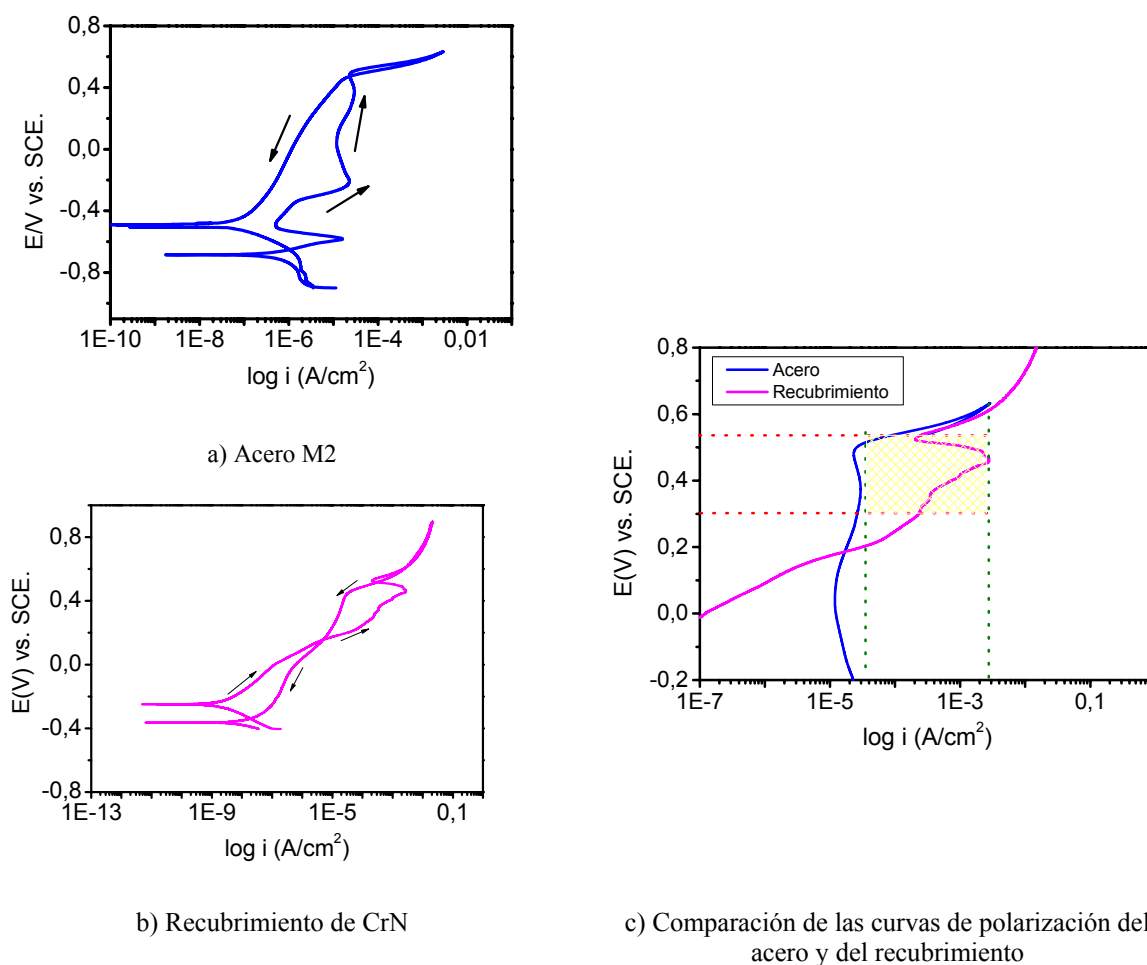


Figura 75. Curvas de polarización en NaOH 1M

comportamiento se mantiene hasta un valor de potencial de 0,2V, donde se invierte. Entorno a 0,55V/SCE se registra una disminución de la corriente, instante a partir del cual, la curva describe una forma análoga a la del acero.

En principio, la semejanza entre la rama anódica del acero M2 y el barrido catódico (reverso) de las muestras recubiertas de CrN, sugiere que durante el barrido anódico podría haber tenido lugar la eliminación parcial de la capa de CrN, lo que explicaría la menor densidad de corriente registrada durante el ciclo de retorno y el desplazamiento del potencial de corrosión en sentido catódico, hacia valores más próximos a los del substrato M2. Este comportamiento es análogo al descrito en la solución de permanganato.

La comparación de ambas curvas descritas en la Figura 75c, permite suponer que la eliminación del CrN puede darse de dos maneras distintas. La primera, aplicando una densidad de corriente constante -método galvanostático-en un rango comprendido entre $0,8-2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; y, la segunda, aplicando un potencial constante -método potencioestático-polarizando a un potencial próximo a 0,5V.

Aplicando una densidad de corriente de $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, el potencial correspondiente al CrN sería de 0,45V. Una vez disuelta la capa de CrN se registraría un valor de 0,6V, correspondiente al acero M2. Por el contrario, si se aplicase un potencial de 0,4V, la densidad de corriente registrada será $0,8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, y descendería a un valor de $0,04\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ una vez eliminado el nitruro. La razón principal por la que tanto la densidad de corriente como el potencial aplicado se encuentran en el mismo rango que en las soluciones de permanganato, reside en la íntima relación existente entre el pH de la solución y el potencial. Tanto la solución del permanganato como la de NaOH tienen un pH alcalino, de modo que es esperable que su potencial se establezca en el mismo rango.

El decapado de los recubrimientos monocapa de CrN depositados mediante haz de electrones, tanto en condiciones galvanostáticas como potencioestáticas, corroboraron, la eficacia de la nueva solución de NaOH. En la Figura 76, se muestra la curva E vs. t registrada en condiciones galvanostáticas, obtenida para una densidad de corriente aplicada de $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Al igual que en el permanganato, se registran las oscilaciones de potencial características de la microestructura del recubrimiento. Durante los primeros 520 segundos se recoge un potencial medio de 0,5V vs. SCE, tras el cual se observa un descenso del mismo a valores de 0,43V vs. SCE, durante un periodo de

200s. Finalmente, se dibuja la subida de potencial a valores de 0.58V vs. SCE, correspondientes al acero.

De acuerdo con la descripción morfológica y microestructural de estas probetas, ya descrita, el primer tramo de la curva se relaciona con el decapado del recubrimiento de CrN y sus oscilaciones son consecuencia de las variaciones de composición que poseen. El segundo tramo situado entre 520s y 770s, se corresponde con el decapado de la intercara de cromo. Y por último, la subida de potencial y posterior estabilización del mismo se asocia a la aparición del sustrato de acero como resultado del fin del decapado del recubrimiento.

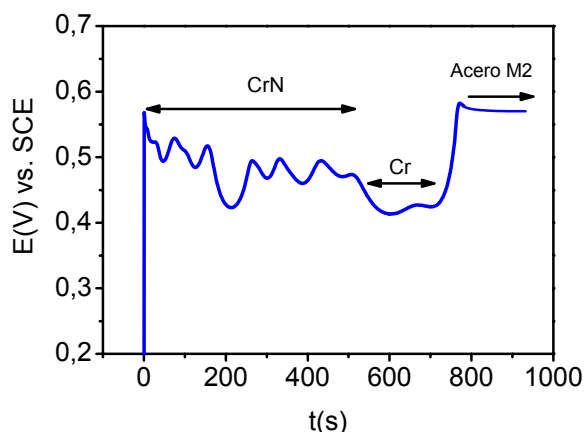


Figura 76. Ensayo galvanostático de probetas de CrN en configuración monocapa

Por lo tanto, la sustitución del permanganato por NaOH en el proceso de decapado electroquímico en modo galvanostático, mantiene la sensibilidad y eficacia del proceso.

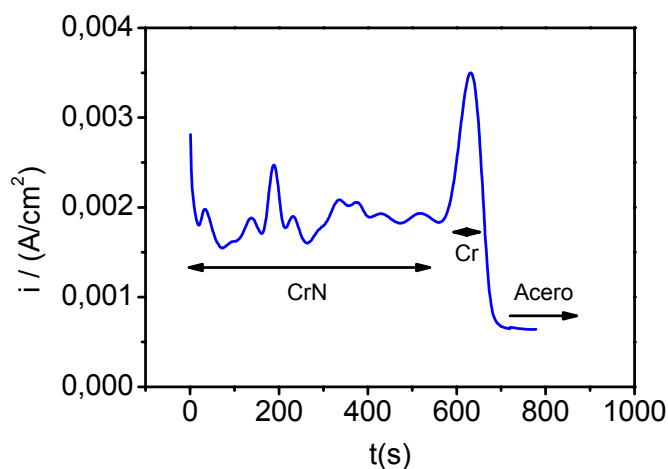


Figura 77. Ensayo potencioestático de probetas de CrN en configuración monocapa

Análogamente, procedimos en modo potencioestático. En la Figura 77, se recoge la curva de la densidad de corriente frente al tiempo correspondiente a la muestra polarizada a 0.5V vs. SCE. En ella se distinguen las tres zonas claramente diferenciadas. La primera, descrita durante 600s, en donde la densidad de corriente media es de $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, y que está relacionada con la

disolución del recubrimiento de CrN, cuyas fluctuaciones se asocian a las nanosegregaciones presentes en los recubrimientos.

La segunda zona se describe en el intervalo comprendido entre los 600s-650s, en donde se describe un aumento de la densidad de corriente hasta valores de $3,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este aumento de la corriente corresponde con el decapado de la intercara de cromo, más activa electroquímicamente. Finalmente, se dibuja un descenso abrupto de la corriente como resultado del final del decapado y consiguiente aparición del substrato de acero.

Por tanto, se puede concluir que la substitución de un medio por otro no afecta al proceso de decapado electroquímico manteniendo su sensibilidad y eficacia. Al igual que ocurría en la solución de permanganato, la menor resolución del instante final del proceso de decapado *-los cambios en los valores de la densidad de corriente son menores que en potencial-*, parecen sugerir que trabajar en modo galvanostático es más conveniente puesto que permitiría una mayor resolución de la detección final de forma inequívoca.

CAPITULO IV

**CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS DE CrN:
COMPARACIÓN ENTRE RECUBRIMIENTOS ORIGINALES Y REDEPOSITADOS**

La aplicación industrial del método desarrollado en la presente tesis, depende en primer lugar de la sencillez, fiabilidad, eficiencia y economía del proceso. Y en segundo lugar, de la posibilidad de redepositar recubrimientos de CrN sobre las piezas decapadas, con propiedades análogas a las del recubrimiento original.

En el presente capítulo se estudian y comparan las propiedades de los recubrimientos originales y redepositados, revelando que sus propiedades microestructurales y de resistencia a la corrosión, están íntimamente relacionadas con el estado superficial del acero tras su decapado.

I. Caracterización del sustrato: acero de herramientas M2.

Inicialmente se evaluaron las propiedades del sustrato, acero de herramientas M2, para luego distinguir con claridad las características de los recubrimientos.

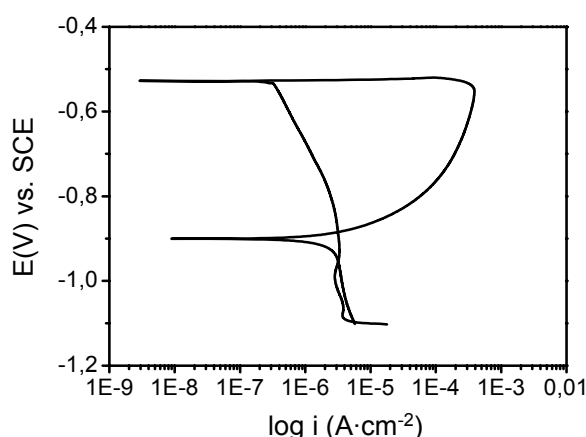


Figura 78. Curva de polarización del acero de herramientas

La resistencia a la corrosión del acero se evaluó en una solución de NaCl 0.03M. Previa la realización de la curva de polarización, se monitorizó el potencial a circuito abierto durante 1200s, obteniéndose un valor de -0.380V vs. SCE. A continuación, se aplicó un escalón de potencial en sentido catódico y comienza el barrido anódico desde un potencial inicial de -0.600V vs. OCP, Figura 78.

El potencial en el cual la densidad de corriente anódica es igual a la densidad de corriente catódica, $-E_{corr}$, es -0.526V vs. SCE. A este valor le corresponde una densidad de corriente de corrosión $-i_{corr}$ de $5 \cdot 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$. A partir del E_{corr} , el barrido de potencial hacia valores más nobles, describe una rama anódica que manifiesta un comportamiento muy activo. De manera, que

pequeños cambios en el potencial implican importantes aumentos en la densidad de corriente. Este comportamiento es característico de los metales con una baja resistencia a la corrosión.

Una vez finalizado el barrido anódico, en el potencial donde la densidad de corriente alcanza un valor de $1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, comienza el barrido de potencial en sentido catódico hasta llegar al potencial del inicio de ensayo. La rama anódica en este sentido reverso, describe un ciclo mucho más abierto que en el barrido anódico. Es decir, se describe una i mayor para el mismo potencial que en el barrido inicial. Además el potencial de corrosión se localiza en -0.901 V vs. SCE , un valor más catódico que el inicial, y la i_{corr} aumenta hasta $3 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Este valor menos noble que el potencial descrito al inicio de la curva, revela la degradación que ha sufrido el material durante el barrido de potencial y su incapacidad para pasivarse.

Por tanto se trata de un acero cuya resistencia a la corrosión es baja. La razón fundamental de este comportamiento es la existencia de múltiples pares galvánicos formados entre la matriz y los carburos presentes -Figura 79a- El acero desarrolla un ataque generalizado muy rápido, de modo que a las pocas horas de inmersión en la solución de cloruros, toda la superficie de la muestra aparece recubierta de una capa de productos de corrosión de color marrón -Figura 79b- El análisis mediante SEM de la superficie del acero, realizado tras la eliminación de los productos de corrosión, revela que el ataque se localiza en la intercara entre carburo y matriz, promoviendo la disolución del ánodo del par galvánico establecido entre ellos. La matriz se disuelve preferentemente provocando que los carburos puedan llegar a descolgarse de la misma cuando ésta se ha disuelto completamente -Figura 79c-²³⁰.



a) Micrografía en estado original. **b)** Macrografía tras el tras inmersión 96h en NaCl **c)** Micrografía tras inmersión y limpieza de la superficie

Figura 79. Estado superficial del acero de herramientas M2

Paralelamente, se realizaron los ensayos de espectroscopía de impedancia de forma periódica, hasta las 96 h de inmersión, para estudiar el mecanismo responsable del proceso de corrosión. Los diagramas de impedancia obtenidos para el acero se presentan en la Figura 80.

La respuesta del sustrato durante las primeras 24 horas de ensayo no es, en general, reproducible. Esto es debido a que en los primeros estadios, el ataque corrosivo es un proceso muy rápido, debido a la tendencia que este tipo de aceros tiene para degradarse en soluciones con cloruros. En la Figura 80a, se observa que la respuesta en bajas frecuencia se curva hacia el cuadrante negativo de Z_{imag} , lo cual se debe según la bibliografía a procesos de adsorción de especies relacionados con la disolución del acero.

Para mayores tiempos de inmersión, a partir de 24h, macroscópicamente se observa que la superficie del acero aparece completamente cubierta con productos de corrosión. Los resultados de impedancia presentan una mayor reproducibilidad.

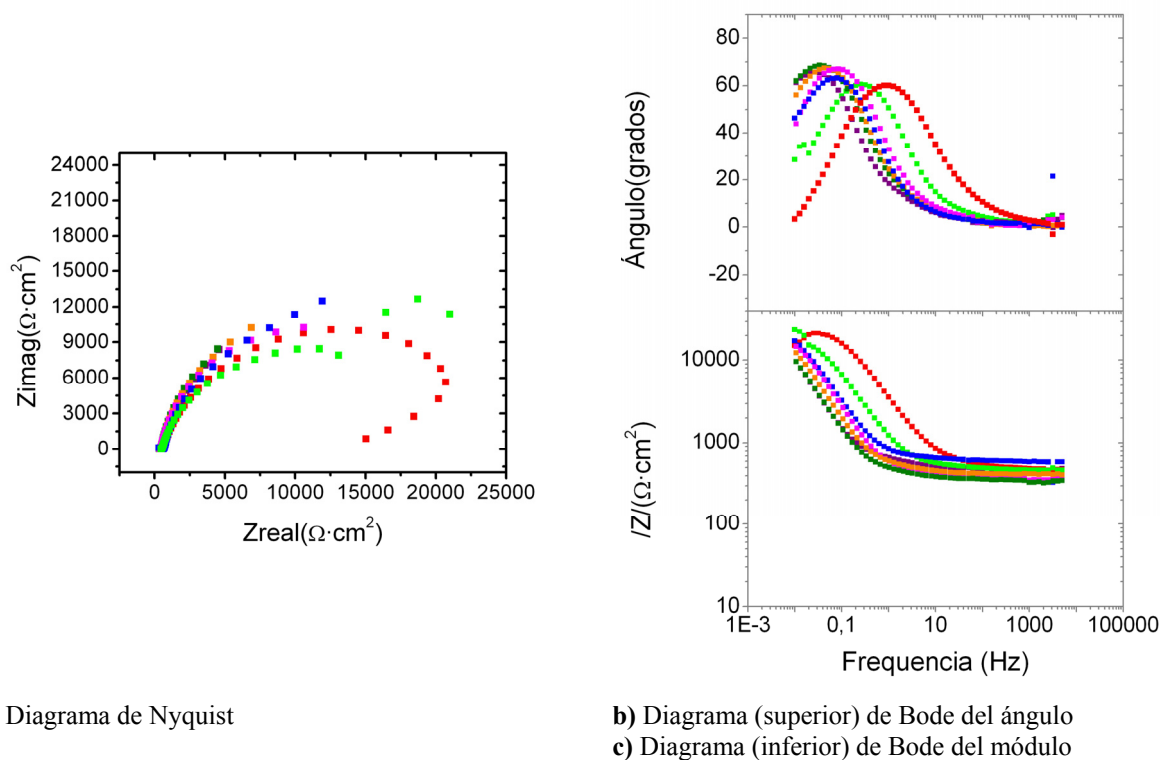


Figura 80. Espectros de impedancia del acero de herramientas para distintos tiempos de inmersión en NaCl 0.03M. ■ 5h, ■ 9h, ■ 24h, ■ 30h, ■ 48h, ■ 72h, ■ 96h

Para estos tiempos de inmersión la impedancia del sistema se caracteriza por la aparición de una única constante de tiempo localizada a bajas frecuencias $<0.1\text{Hz}$ en el diagrama de Bode del ángulo -Figura 80b-, que se corresponde con una pendiente en el diagrama del $|Z|$ de $-0.75\text{Hz}/\Omega\cdot\text{cm}^2$. El valor de la capacidad asociada a esta señal es de $44.5\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, magnitud que corresponde a una doble capa electroquímica propia de metales en soluciones acuosas. Sin embargo, el bajo ángulo de fase en el diagrama de Bode, localizado entorno a 61° , podría indicar la existencia de una elevada inhomogeneidad superficial que provoca la depresión de los diagramas de impedancia.

La evolución del sistema con el tiempo de inmersión, describe un desplazamiento hacia frecuencias más pequeñas y menores valores de $|Z|$, de modo que el valor que la capacidad adquiriría experimentalmente, aumenta hasta $1600\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ para 96h de inmersión. Este valor es demasiado elevado para una doble capa electroquímica y es más propio de fenómenos difusivos, siendo el transporte de masa quien controla la velocidad de la reacción de corrosión a tiempos de inmersión largos.

II. Evaluación de los recubrimientos de CrN

Un parámetro crítico a tener en cuenta en el uso de cualquier tipo de recubrimiento PVD es la presencia de poros y/o defectos superficiales²³¹, los cuales condicionan sus propiedades protectoras. Su eliminación pasa por un exhaustivo control de los parámetros de depósito, pero en muchas ocasiones, aun trabajando en las condiciones adecuadas, la aparición de poros es inevitable haciendo necesaria una optimización del diseño de los recubrimientos^{93,232,233}.

La relación entre la microestructura de los recubrimientos PVD y su resistencia a la corrosión son determinantes para las capas depositadas mediante PVD²³⁴. Se ha demostrado que aquellos recubrimientos con microestructuras columnares como el TiN presentan, pese a su menor inercia química, exhiben una baja resistencia a la corrosión que es manifiestamente mejorable con la deposición de multicapas. Las interfases periódicas actúan como barreras que bloquean el camino del electrolito hacia el sustrato y, además reducen tensiones internas, evitando así su posible agrietamiento^{91,176}.

Por tanto, debido a la dependencia de la resistencia a la corrosión con la microestructura, poros o defectos, se procedió a caracterizar las muestras recubiertas mediante haz de electrones, arco eléctrico y magnetrón sputtering. Este estudio permitió comparar las propiedades de los recubrimientos originales y redepositados, y establecer la calidad de los mismos en función del tipo de decapado realizado.

En general, los resultados obtenidos para los recubrimientos depositados por distintas técnicas son análogos, de manera que únicamente se han descrito en profundidad para las muestras depositadas por haz de electrones. Posteriormente se procedió a estudiar el comportamiento de los recubrimientos redepositados tras los distintos métodos de decapados químico y electroquímico. Así como la influencia del tratamiento mecánico aplicado tras el decapado y previo a la segunda deposición.

Finalmente, para corroborar los resultados obtenidos en los mejores sistemas, se realizará una breve descripción de los resultados obtenidos en recubrimientos depositados mediante arco-eléctrico. De este modo se demuestra que la calidad de los recubrimientos redepositados no depende del tipo de reactor PVD utilizado, sino del proceso de decapado y/o posterior tratamiento mecánico aplicado.

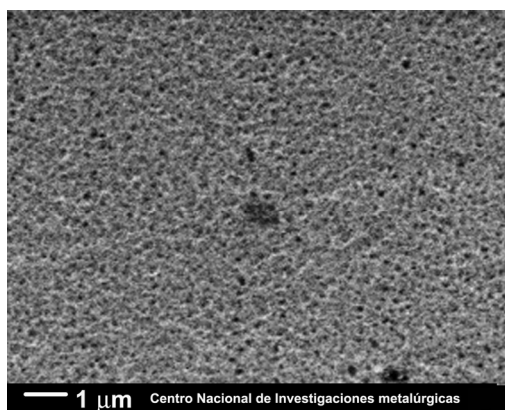
II.1. Recubrimientos depositados mediante haz de electrones.

II.1.1. Recubrimientos Originales

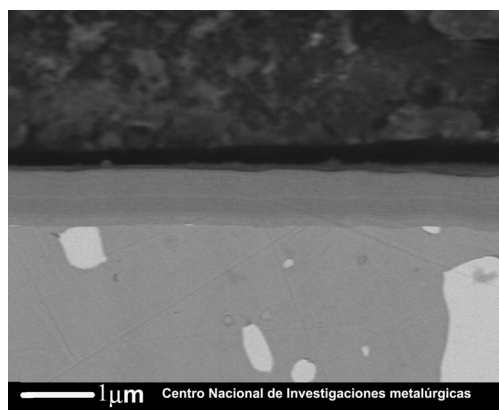
Los recubrimientos originales de CrN presentan una estructura compacta con una excelente adherencia con el substrato (Figura 81b). La dureza del recubrimiento, medida mediante nanoindentación²³⁵, presenta valores de $12300\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$, y una rugosidad media de $R_a = 11 \pm 2\text{ nm}$. (Figura 81a).

En la Figura 82, se comparan la curva de polarización del acero (negro) con la del recubrimiento de CrN obtenido por haz de electrones (azul).

Previo a la realización de la curva de polarización, se registró el potencial a circuito abierto durante 1200s. Tiempo suficiente para la estabilización del potencial en un valor de -150mV vs. SCE. A continuación se iniciaba el barrido anódico, desde un valor inicial de -0.3V vs. OCP. La rama catódica muestra un comportamiento lineal donde la densidad de corriente disminuye



(a) Vista en superficie.



(b) Vista transversal

Figura 81. Micrografías del nitruro de cromo original depositadas por e-beam

rápidamente con el aumento del potencial. Este comportamiento activo se refleja con una pendiente catódica de Tafel de $-0.04\text{V/A}\cdot\text{cm}^{-2}$. El potencial de corrosión se describe en -0.125V vs. SCE lo que significa que es unos 0.400V más noble que el del sustrato. Para este potencial se establece una densidad de corriente de corrosión $-i_{\text{cor}}$ de $1.92\cdot 10^{-9}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, tres ordenes de magnitud inferior al del acero $-5\cdot 10^{-7}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A partir del E_{corr} , el barrido de potencial dibuja una rama anódica que revela un comportamiento pasivo del CrN. Dicho comportamiento se manifiesta en la curva mediante una rama anódica cuasi-vertical. Es decir, la densidad de corriente permanece prácticamente constante con el aumento del potencial. A partir de 0.75V se produce un cambio abrupto de la pendiente que deja

de ser vertical, y que describe un rápido aumento de la corriente con el potencial.

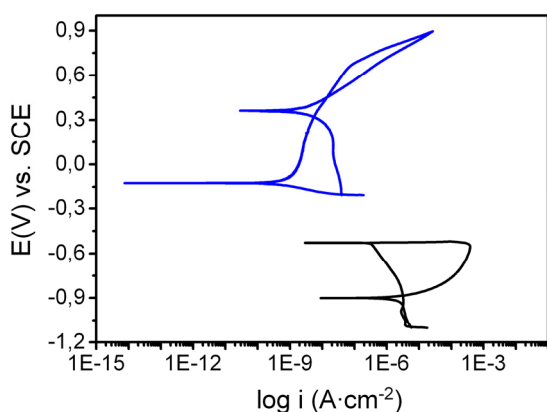


Figura 82. Curva potenciodinámica en NaCl 0.03M Substrato (negro) y CrN original (azul).

El barrido anódico del potencial finaliza en 0.900V vs. SCE, valor en el que se inicia el barrido en sentido catódico, hasta alcanzar el valor de potencial de partida.

En el ciclo reverso, la rama anódica presenta un comportamiento prácticamente lineal entre potencial y corriente desde 0.900V vs. SCE, hasta llegar 0.450V vs. SCE, con una pendiente de $0.150\text{V/A}\cdot\text{cm}^{-2}$. El nuevo potencial de corrosión, E_{corr} , se sitúa en 0.488V vs. SCE, por encima del registrado en el barrido anódico inicial. A continuación, la rama catódica revela un comportamiento difusivo caracterizado por una densidad de corriente límite de $2\cdot 10^{-8}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. El comportamiento descrito en el ciclo reverso, indica un cambio en la superficie de la muestra promovido durante la polarización anódica inicial.

De acuerdo con los resultados de XPS, la polarización favorece el intercambio del nitrógeno por oxígeno en la estructura del CrN, dando lugar a la formación de óxidos y oxinitruros de cromo de carácter protector, de ahí que, el E_{cor} en el barrido reverso sea más noble. Este proceso de intercambio limita la velocidad de reacción y explica el control por difusión descrito.

Una vez estudiado el comportamiento potenciodinámico del CrN original, se realizaron los correspondientes ensayos de impedancia electroquímica, durante 96 horas de inmersión en NaCl 0.03M. En la Figura 83 se recogen los espectros de impedancia obtenidos para distintos tiempos de inmersión.

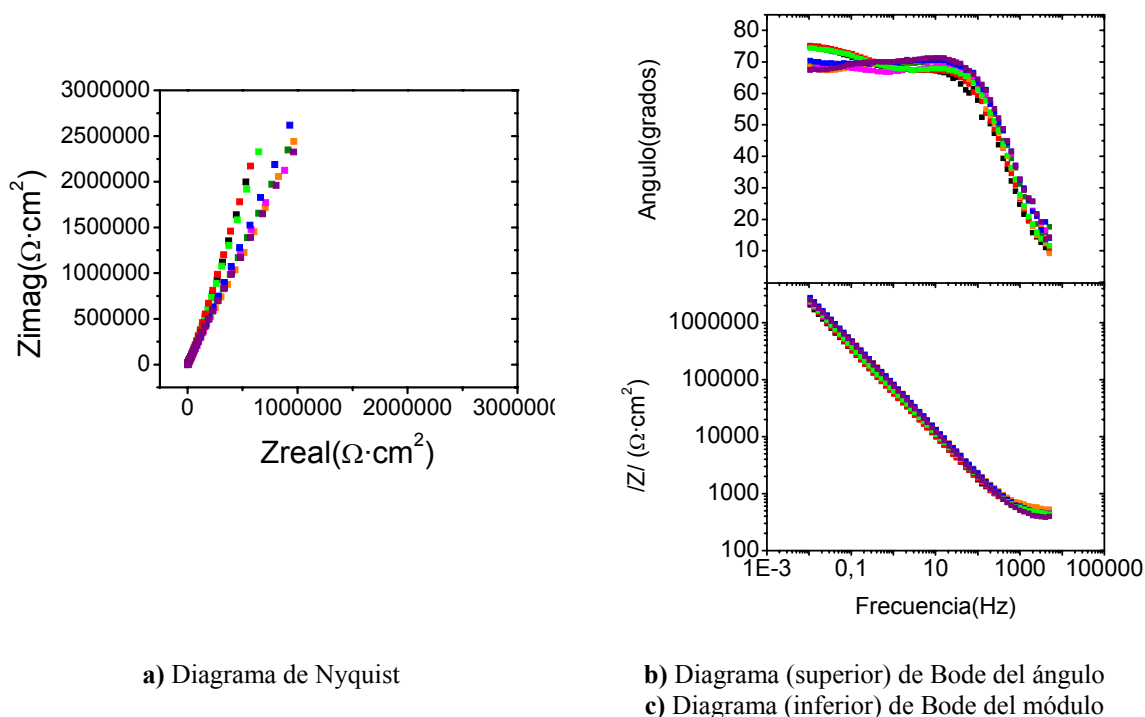


Figura 83. Espectros de impedancia del recubrimiento de CrN original para distintos tiempos de inmersión en NaCl 0.03M. ■ 5h, ■ 9h, ■ 24h, ■ 30h, ■ 48h, ■ 72h, ■ 96h

La respuesta es prácticamente constante para los distintos periodos de tiempo estudiados, y caracterizada por un ángulo de fase cercano a 70° a partir de 20Hz y, una pendiente de $-0,75\text{Hz}/\Omega\cdot\text{cm}^2$ en el diagrama del módulo de la impedancia, que en principio y tras la aplicación de la expresión de Walter¹⁷⁹ definirían un valor de capacidad de $\sim 8\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$

Este valor de la capacidad es relativamente bajo para una doble capa electroquímica de un metal desnudo. Sin embargo, no debe olvidarse que el recubrimiento de CrN se caracteriza por su enlace covalente, lo que le confiere un cierto carácter cerámico, y por lo tanto, su valor es menor que lo descrito en un metal. No obstante, si se analiza con detenimiento los resultados experimentales, se observa que en algunos casos se intuye una segunda constante de tiempo localizada a bajas frecuencias. Más concretamente, en el espectro de la Figura 83b correspondiente a una hora y 5 horas de inmersión, se resuelve con más claridad esta segunda constante de tiempo que tiende a desaparecer para periodos de inmersión mayores.

Esta segunda constante de tiempo aparece con mayor o menor intensidad de forma reiterada, no sólo en estas muestras sino, cómo se comprobará más adelante, en los otros sistemas de CrN analizados. Su presencia podría, en principio, estar asociada con la existencia de procesos de difusión. Y, su aparición con mayor o menor intensidad sería consecuencia de cómo de impedido se encuentre el transporte de masa. Por el contrario, la posición y el valor de la constante de tiempo localizada a frecuencias intermedias $\sim 20\text{Hz}$, se mantiene constante en todos los ensayos, confirmando que se trata de la respuesta del recubrimiento.

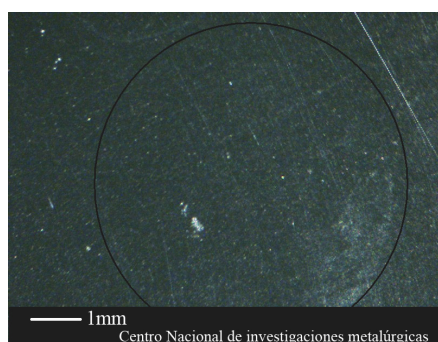


Figura 84. Micrografías óptica del nitruro de Cromo depositado mediante e-beam tras 96 h en inmersión

Tras las 96h de inmersión, la inspección macroscópica y microscópica de las muestras, no reveló la aparición de picaduras ni de productos de corrosión procedentes del substrato que pudieran evidenciar que el electrolito ha alcanzado el substrato desencadenando un ataque -Figura 84-. Y por tanto, se concluye que el recubrimiento tras 96h de inmersión en NaCl presenta el mismo aspecto que antes del ensayo.

La simulación de la respuesta de este sistema se realizó mediante el circuito equivalente RQ*-Figura 85-. Éste consta de una resistencia, que representa la resistencia del electrolito -Re-, en serie con un elemento de fase constante, que a



Figura 85. Circuito equivalente denominado RQ

su vez está definido por 2 parámetros: $Y_0(Q_c)$, la parte de la admitancia del elemento; y n_c , el índice asociado al tipo de elemento al que se asemeja su comportamiento: condensadores (C), Warburg (W), resistencias (R), ect...) Los valores de los distintos parámetros obtenidos de la simulación para todos los tiempos de ensayo, se recogen en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados obtenidos de la simulación del CrN original depositado mediante electrón beam con un circuito equivalente (RQ)

| t (h) | R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $Y_0(Q_c)$ (F/cm^2) | n_c | χ^2 |
|----------|---|--|-------|----------|
| 1 | 433,62 | 4,12E-06 | 0,78 | 1,79E-3 |
| 5 | 411,06 | 4,03E-06 | 0,78 | 1,13E-3 |
| 9 | 396,20 | 3,65E-06 | 0,78 | 1,90E-3 |
| 24 | 380,18 | 2,91E-06 | 0,79 | 1,21E-3 |
| 30 | 343,43 | 3,48E-06 | 0,77 | 1,44E-3 |
| 48 | 476,25 | 2,92E-06 | 0,78 | 2,42E-3 |
| 72 | 372,14 | 3,12E-06 | 0,78 | 1,86E-3 |
| 96 | 326,40 | 3,13E-06 | 0,78 | 2,28E-3 |

La simulación de los espectros realizada mediante el circuito RQ es la más sencilla e intuitiva de todas las posibles, ya que representa al recubrimiento de CrN como una barrera que no permite la penetración del electrolito hacia el substrato. Así, sólo el electrolito con su resistencia eléctrica, y la doble capa que se forma en la intercara recubrimiento/electrolito, serían los responsables de la señal de impedancia.

Sin embargo, la calidad de la simulación no es muy buena, comprobándose tanto en el elevado valor de χ^2 , como en el pobre ajuste de los datos experimentales, Figura 86, sobre todo para periodos de inmersión cortos

Los procesos de difusión descritos en la bibliografía aparecidos en sistemas que se corroen, habitualmente se simulan mediante la impedancia de Warburg -W-. Este elemento representa la

* Se ha utilizado la notación empleada en el programa de simulación donde Q, tiene el significado de CPE.

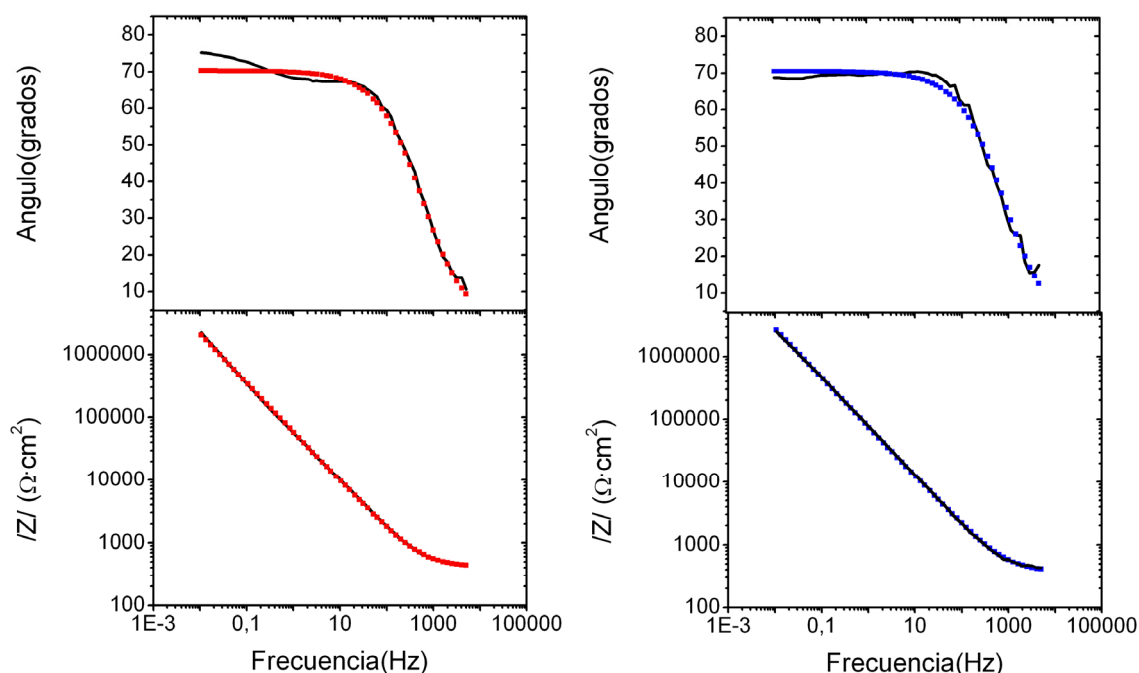


Figura 86. Diagramas de Bode del ángulo y del módulo de la impedancia para los ensayos de 5h (izq.) y 72h (dcha.) de recubrimientos de CrN originales en soluciones de NaCl 0.03M. En color se representan los datos simulados con un circuito equivalente RQ, en negro el comportamiento experimental observado.

transferencia de masa, que ocurre a través de la capa de Nernst en la interfase del sistema electrodo / electrolito, que en los procesos de corrosión está habitualmente relacionado con la difusión del oxígeno. Su representación mediante el elemento de fase constante, se describe mediante un n de 0.5.

Tabla 11. Resultados obtenidos de la simulación del CrN original depositado mediante electrón beam con un circuito equivalente $R(Q[RQ])$.

| t (h) | R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $Y_0(Q_C)$ (F/cm^2) | n_c | R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $Y_0(Q_D)$ (F/cm^2) | n_D | σ ($\Omega \cdot \text{s}^{0.5}$) | R_{ct}/σ | χ^2 |
|----------|---|--|-------|--|--|-------|---|-----------------|----------|
| 1 | 445.91 | 3.56E-06 | 0.80 | 3.52E+05 | 7.51E-07 | 0.88 | 9.42E+05 | 0.37 | 5.01E-04 |
| 5 | 422.00 | 3.43E-06 | 0.80 | 1.82E+05 | 7.68E-07 | 0.89 | 9.21E+05 | 0.20 | 4.49E-04 |
| 9 | 410.34 | 3.06E-06 | 0.80 | 2.18E+05 | 7.64E-07 | 0.85 | 9.26E+05 | 0.24 | 4.19E-04 |
| 24 | 394.50 | 2.65E-06 | 0.80 | 1.75E+05 | 7.34E-07 | 0.73 | 9.63E+05 | 0.18 | 4.92E-04 |
| 30 | 364.07 | 2.90E-06 | 0.80 | 3.49E+05 | 7.53E-07 | 0.70 | 9.39E+05 | 0.37 | 2.35E-04 |
| 48 | 500.02 | 2.56E-06 | 0.81 | 7.51E+05 | 5.13E-07 | 0.59 | 1.38E+06 | 0.54 | 3.15E-04 |
| 72 | 389.35 | 2.76E-06 | 0.80 | 7.35E+05 | 4.91E-07 | 0.64 | 1.44E+06 | 0.51 | 7.19E-04 |
| 96 | 324.16 | 2.75E-06 | 0.81 | 6.64E+05 | 4.59E-07 | 0.55 | 1.54E+06 | 0.43 | 4.17E-04 |

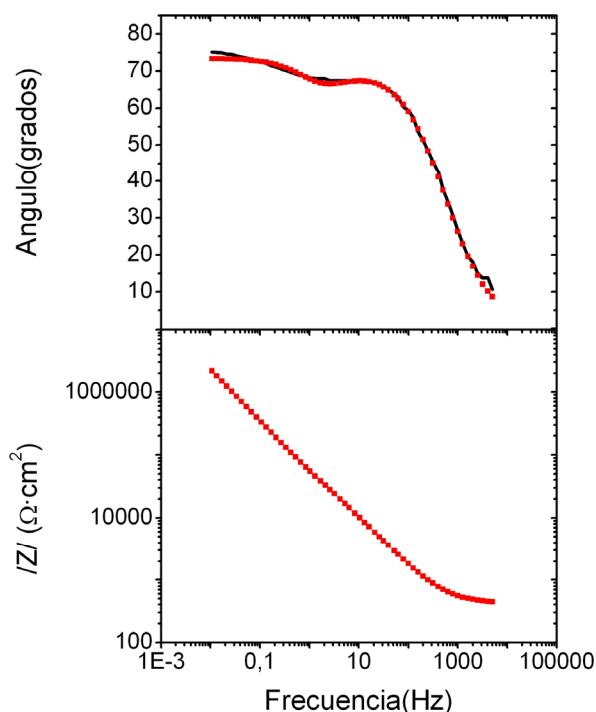


Figura 87. Diagramas de Bode del ángulo y del modulo de la impedancia para el ensayo de 5h de recubrimientos de CrN originales en soluciones de NaCl 0.03M. En color se representan los datos simulados con un circuito equivalente R(Q[RQ]), en negro el comportamiento experimental observado.

La incorporación de la impedancia de Warburg -W- al circuito equivalente, mejora la calidad de la simulación tal y como se refleja por la disminución del valor de χ^2 , que en todos los casos, es al menos, medio orden de magnitud respecto a la del circuito RQ-Tabla 11-.

No obstante, conviene resaltar el hecho de que obtener una mejora en la simulación no implica necesariamente que la misma tenga un significado físico correcto. De hecho, la incorporación de elementos adicionales a los circuitos equivalentes conlleva en general, una mejora en el ajuste entre los resultados experimentales y los simulados, como se observa en la Figura 87. Pero no implica que los valores obtenidos para cada uno de los elementos que constituyen el circuito sean consistentes.

En esta segunda simulación realizada con el circuito R(Q[RQ]) de la Figura 88, los elementos que definen la primera

constante de tiempo - R_e , $Y_0(Q_C)$ y n_C - adquieren los mismos valores que los descritos mediante la simulación anterior, y que se corresponde con las características del recubrimiento.

El elemento R_{ct} estaría relacionado con la resistencia que opone el CrN al proceso de transferencia de carga en su reacción de corrosión con el oxígeno. Los altos valores de resistencia obtenidos son del orden de los descritos en la curva potenciodinámica tras la aplicación de la ley de Ohm. Al aumentar el

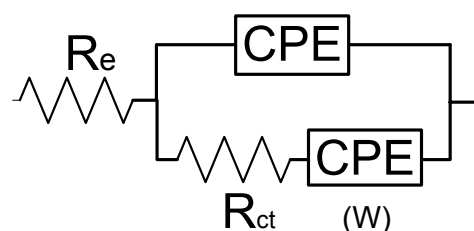


Figura 88. Circuito equivalente denominado R(Q[RQ])

tiempo de inmersión en NaCl, el valor de este parámetro aumenta ligeramente, lo cual podría estar relacionado con la formación de oxinitruros y óxidos protectores en la superficie del recubrimiento, que dificultan aún más la transferencia de carga.

El segundo elemento de fase constante - $Y_0(Q_D)$ y n_D - se incorpora como ya se ha señalado, para simular la respuesta difusiva. El parámetro σ o coeficiente de difusión de Warburg, se calcula directamente a partir del valor del segundo elemento de fase constante, de acuerdo con la ecuación, $\sigma = \frac{1}{Y_0 \sqrt{2}}$, descrita anteriormente; y el valor del cociente entre R_{ct} y σ se calcula para

obtener información sobre el tipo de mecanismo que rige el proceso de corrosión.

No obstante, los valores adquiridos del parámetro $Y_0(Q_D)$ son del orden $\sim 10^{-7} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, que se alejan bastante de los valores característicos de este tipo de fenómenos difusivos, los cuales generalmente adquieren valores de $100\text{-}500 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ con valores de $n \approx 0.5$. Por el contrario, para periodos cortos de inmersión el valor de n se asemeja más, a de un condensador que a una difusión de Warburg. Por tanto, pese a la buena calidad del ajuste obtenido, este circuito no permite explicar el comportamiento del recubrimiento de CrN original.

La impedancia de Warburg, aunque es la más utilizada cuando se estudian los procesos de corrosión de metales, sin embargo no es la única. En los electrodos porosos se pueden dar otra clase de procesos difusivos como resultado de la transferencia de masa de reactantes como el oxígeno a través de los poros del sistema. La complejidad de la estructura porosa hace que la forma en que se manifiesta el fenómeno de difusión sea múltiple, pudiendo hablar de varios tipos de difusión: tangente hiperbólica, cotangente hiperbólica y Gerischer.

Examinando detalladamente el comportamiento experimental del sistema para tiempos de inmersión cortos, Figura 83, se observa que los espectros de impedancia se asemejan a aquellos descritos en la bibliografía para sistemas que muestran una difusión representada con la tangente hiperbólica - ver Figura 31-. En el diagrama de Nyquist a bajas frecuencias, el valor de la parte real de la impedancia de mantiene prácticamente invariable, mientras que el valor de la parte imaginaria aumenta considerablemente. Simultáneamente, en el diagrama de Bode se refleja una segunda constante de tiempo a bajas frecuencias cuyo máximo tiende a 90° . Este comportamiento típico de los condensadores, caracteriza a las difusiones descritas por la tangente hiperbólica. Dicho elemento, permite describir la difusión a través de un medio donde una frontera está

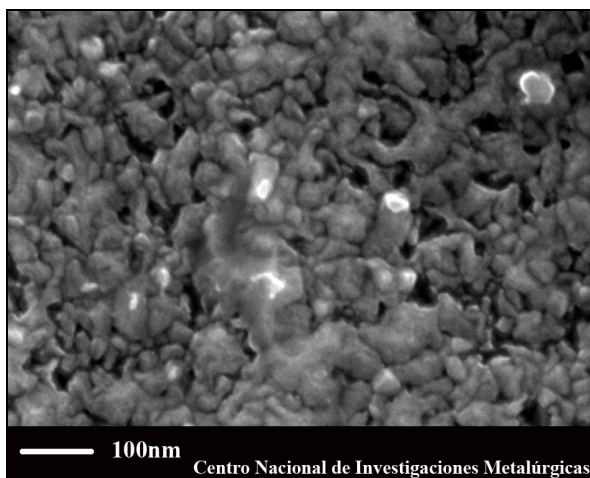


Figura 89. Detalle de la estructura del CrN original

bloqueando la difusión de las especies. Este es el caso de poros suficientemente estrechos y de elevada longitud.

En este sentido, el recubrimiento de CrN se asemeja en gran medida, a la descripción realizada por Levi para el elemento T. El CrN presenta una estructura intrínsecamente “porosa” debido a los huecos entre los conglomerados de granos de nitruro -Figura 89-. Esto permitiría suponer que dichos huecos de tamaño nanométrico son los poros descritos por Levi, cuya longitud sería igual o mayor a la del espesor del recubrimiento, y cuya respuesta principio podría simularse mediante la tangente hiperbólica, T.

Los valores de los parámetros obtenidos en la simulación realizada introduciendo el elemento de difusión tipo T en lugar de la impedancia W -circuito $R(Q[RT])$, Figura 90-, se encuentran recogidos en la Tabla 12.

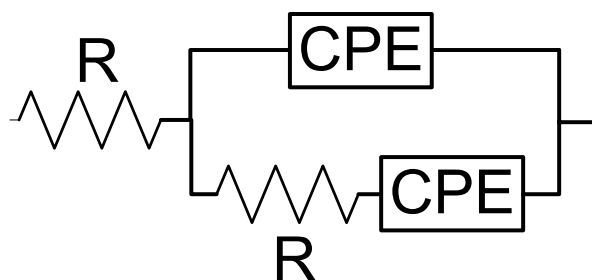


Figura 90. Circuito equivalente denominado $R(Q[RT])$

La calidad del ajuste obtenida con este circuito $R(Q[RT])$, supera al menos en medio orden de magnitud respecto a la realizada con el circuito RQ ; y es similar a la obtenida con el circuito que contenía la impedancia de Warburg $R(Q[RQ])$. Por otro lado, la concordancia entre el comportamiento experimental y el simulado -Figura 91-, es excelente. Pero a diferencia de lo ocurrido con el circuito equivalente constituido por la impedancia de Warburg, en este circuito, los valores obtenidos en cada elemento son consistentes.

Los valores que definen la primera constante de tiempo R_e , $Y_0(Q_c)$ y n_c , son análogos a los obtenidos con las simulaciones anteriores, y están relacionados con las propiedades de la capa de CrN.

Tabla 12. Resultados obtenidos de la simulación del CrN original depositado mediante electrón beam con un circuito equivalente R(Q[RT]).

| t (h) | R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Y_0 (Q _c) (F/cm ²) | n_c | R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Y_0 (T) (Ω / cm^2) | B (s ^{+0,5}) | χ^2 |
|-------|---|---|-------|---|---|---------------------------|----------|
| 1 | 442.55 | 3.67E-06 | 0.79 | 1.78E+05 | 7.42E-07 | 1.05 | 5.31E-04 |
| 5 | 416.89 | 3.51E-06 | 0.80 | 5.50E+04 | 9.43E-07 | 0.80 | 3.09E-04 |
| 9 | 404.43 | 3.23E-06 | 0.80 | 1.72E+05 | 8.08E-07 | 0.79 | 3.51E-04 |
| 24 | 391.14 | 2.70E-06 | 0.80 | 1.14E+06 | 2.21E-07 | 3.75 | 5.76E-04 |
| 30 | 354.42 | 3.24E-06 | 0.78 | 7.62E+05 | 4.04E-07 | 1.86 | 4.50E-04 |
| 48 | 497.95 | 2.56E-06 | 0.80 | 5.65E+05 | 3.75E-07 | 0.50 | 1.62E-04 |
| 72 | 342.29 | 2.93E-06 | 0.79 | 6.60E+05 | 1.96E-07 | 1.23 | 5.70E-04 |
| 96 | 335.06 | 2.96E-06 | 0.80 | 7.81E+06 | 1.05E-06 | 1.19 | 5.66E-04 |

El término R_p representa la resistencia que opone el poro a la entrada de reactantes. Este parámetro adquiere valores muy elevados $-1 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ - durante todo el periodo de ensayo, lo cual refleja la alta resistencia de los poros a la entrada de especies en su interior, que impide la penetración del electrolito hacia el acero y consecuente degradación.

Con la nomenclatura Y_0 (T) se representa el valor de la componente de la admitancia de la tangente hiperbólica, cuyo inverso es la impedancia de difusión $-Z_{\text{dif}}$. El parámetro B(T) junto con Y_0 (T), son los dos términos que definen esta clase de difusión. B(T) está relacionado con el tiempo que tardan los reactantes en difundir a través de los poros del material. De acuerdo a los resultados obtenidos de la simulación, la resistencia que ofrecen los poros al paso del electrolito es suficientemente elevada como para que el tiempo que necesitan los reactantes en atravesarlos sea muy elevado. Esto se relaciona con los valores tan altos que exhibe la impedancia de difusión.

Por tanto, se concluye que el comportamiento del recubrimiento de CrN depositado mediante e-beam, puede ser simulado mediante tres

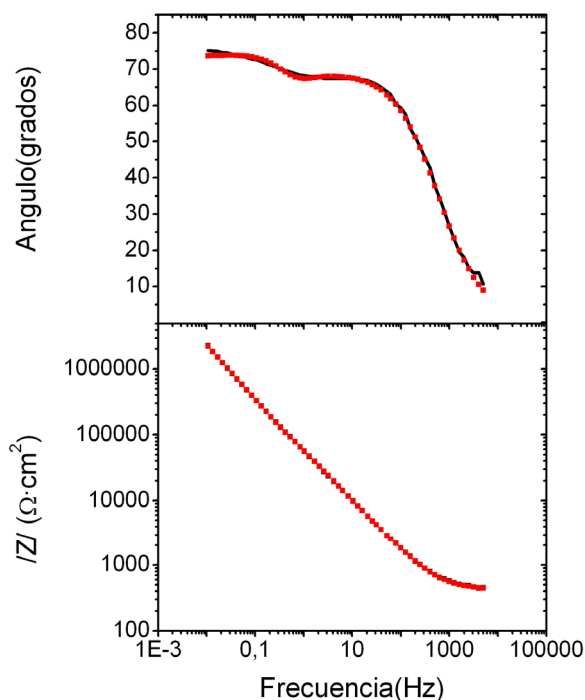


Figura 91. Diagramas de Bode del ángulo y del modulo de la impedancia para el ensayo de 5h de recubrimientos de CrN originales en soluciones de NaCl 0.03M. En color se representan los datos simulados con un circuito equivalente R(Q[RT]), en negro el comportamiento experimental observado.

circuitos equivalentes diferentes RQ , $R(Q/RQ)$ y $R(Q/RT)$. En todas las simulaciones se puede comprobar que el valor de capacidad del recubrimiento se encuentra en $\sim 2 \cdot 10^{-6} \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, con un valor de $n_c \sim 0.80$, que refleja el comportamiento capacitivo del recubrimiento. Dichos valores se mantiene durante todo el periodo de inmersión. La diferencia entre el primero y el resto de los circuitos radica en la consideración o no de diferentes mecanismos de difusión. La introducción de parámetros de difusión relacionados con fenómenos de transporte de masa a través de los poros del recubrimiento (T), mejoran no solo la calidad del ajuste, como ocurre también si se introduce el concepto de difusión en capa infinita (W), sino que además los resultados son consistentes con los elementos que constituyen el circuito y éste se correlaciona con la estructura y fenómenos macroscópicos del sistema, siendo por tanto el circuito $R(Q/RT)$ el que mejor explica la respuesta de los recubrimientos de CrN originales.

II.1.2. Recubrimientos Redepositados Tras Procesos De Decapado Químico

Los recubrimientos de CrN redepositados tras un decapado químico, se designaron por $QU\text{-CrN}$. Este tipo de recubrimientos muestran una morfología mucho más defectuosa que la de los recubrimientos originales. En la superficie se aprecian defectos de hasta $20 \mu\text{m}$ de longitud, Figura 92.

Estos defectos están relacionados con la presencia de inhomogeneidades en la superficie del sustrato, derivadas del tiempo en exceso en el baño de decapado. Ello promueve el ataque del sustrato propiciando la formación de picaduras que generan una disminución de la homogeneidad superficial. Cuando se realiza la redeposición, estas picaduras y defectos son demasiado profundos y no pueden ser rellenados, dejando al recubrimiento sin soporte, promoviendo su agrietamiento en dichos puntos. Como resultado se obtiene una capa más heterogénea y defectuosa respecto las originales.

La dureza de estos recubrimientos es también inferior en comparación con la de los recubrimientos originales, registrando valores de 8900 N/mm^2 . Análogamente, su rugosidad es mayor, con valores de R_a superiores a los de las capas originales, $18 \pm 1 \text{ nm}$, frente a $11 \pm 2 \text{ nm}$.

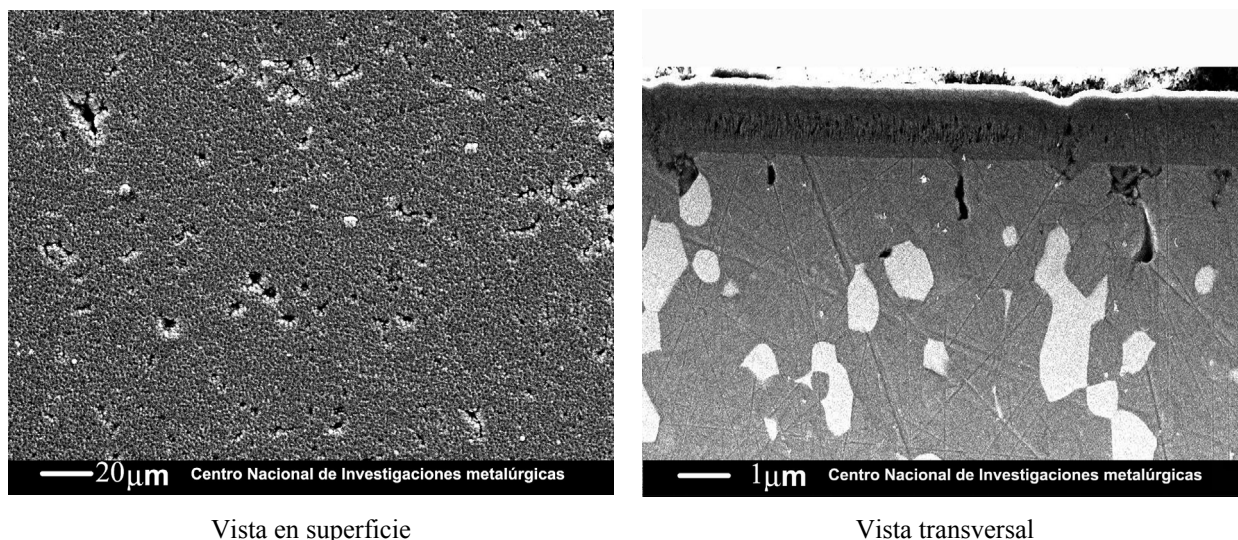


Figura 92. Micrograffías del nitruro de cromo decapado químicamente y redepositado por e-beam

Una vez, realizado el análisis de los recubrimientos mediante microscopía se procedió a evaluar su resistencia a la corrosión. En la Figura 93 se recoge la curva potenciodinámica del recubrimiento QU-CrN (rojo), y se compara con la del recubrimiento original (azul) y el acero de referencia (negro).

El barrido de potencial se realiza, en sentido anódico partiendo desde un valor de potencial unos 300mV más catódico respecto del potencial a circuito abierto. La muestra químicamente decapada y redepositada mediante haz de electrones -QU-CrN-, presenta un valor de potencial de corrosión de -0.408V vs. SCE y una densidad de corriente de corrosión, $i_{\text{corr}} = 1.12 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

La rama anódica de la curva es muy activa, se caracteriza por una pendiente de Tafel de 0,077 $\text{V/A} \cdot \text{cm}^{-2}$, que finaliza cuando la densidad de corriente registrada por el sistema es superior a $1 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. En ese instante da comienzo el barrido en sentido catódico. En este barrido reverso se observa que la muestra presenta un E_{corr} menos noble que el mostrado en el barrido anódico, al contrario de lo que ocurría con las muestras originalmente recubiertas. Además, la forma de la curva es similar a la descrita por el acero.

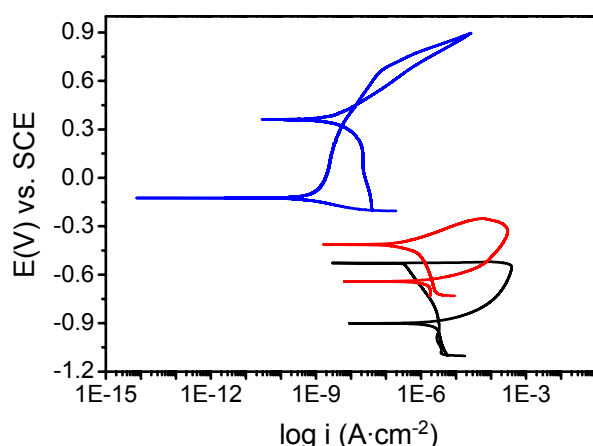


Figura 93. Curvas potenciodinámicas en NaCl 0.03M. Acero base/Recubrimiento original/ Recubrimiento QU-CrN.

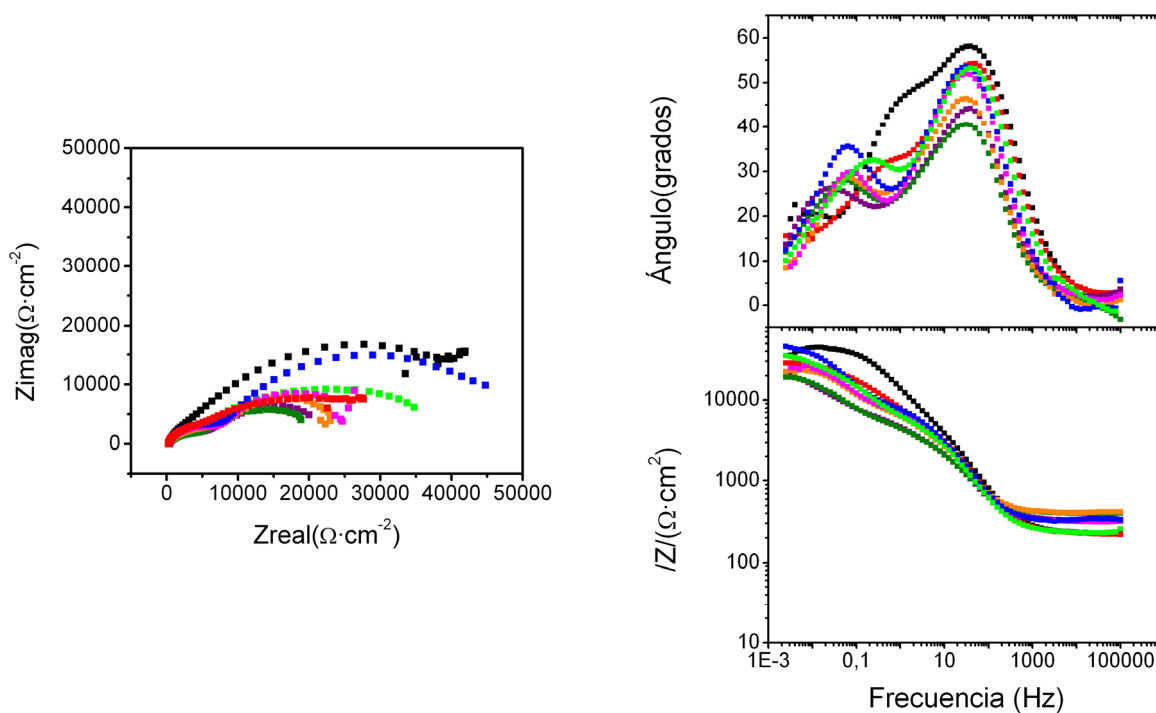
Comparando las curvas de polarización de ambos recubrimientos, original y redepositado, se observa con claridad la mayor actividad electroquímica del recubrimiento redepositado sobre la probeta decapada químicamente. Ésta se refleja en su valor de densidad de corriente de corrosión, dos órdenes de magnitud mayor; por su valor de potencial de corrosión, unos 300mV más catódico; y por la ausencia de pasividad en la rama anódica.

Tras el ensayo, se aprecian a simple vista la presencia de productos de corrosión de color marrón, que constatan la existencia de defectos en el recubrimiento que conducen al ataque del acero del sustrato.

Los espectros de impedancia de los recubrimientos QU-CrN se recogen en la Figura 94. Los diagramas de Nyquist, revelan una clara disminución del valor de la impedancia con el tiempo de inmersión. En el diagrama de Bode del ángulo de fase, se resuelven con claridad dos constantes de tiempo bien diferenciadas.

La primera de ellas, centrada en frecuencias $\sim 25\text{Hz}$, disminuye su ángulo de fase desde un valor inicial de 58° para tiempos de inmersión de 1h, hasta valores de 40° para tiempos de inmersión de 96h. Paralelamente, su evolución en el diagrama del $|Z|$, presenta valores de $3200\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ para las primeras horas, y de $1750\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$, para tiempos de inmersión mayores.

La segunda constante de tiempo describe a bajas frecuencias ángulos de fase cercanos a 30° y una pendiente en el diagrama del módulo de la impedancia de -0.27. Durante las primeras horas esta constante de tiempo no se aprecia con claridad, pero debido a la progresiva evolución del sistema esta segunda constante aparece claramente definida a partir de las 9 horas de inmersión.



a) Diagrama de Nyquist

b) Diagrama (superior) de Bode del ángulo

c) Diagrama (inferior) de Bode del módulo

Figura 94. Espectros de impedancia del recubrimiento QU-CrN para distintos tiempos de inmersión en NaCl 0.03M. ■ 1h, ■ 5h, ■ 9h, ■ 24h, ■ 30h, ■ 48h, ■ 72h, ■ 96h.

La respuesta del sistema se ilustra mejor si tenemos en cuenta los cambios macroscópicos observados en el sistema durante la realización del ensayo. La inmersión de las muestras *QU-CrN* en NaCl 0.03M, tiene como resultado la presencia de productos de corrosión de color marrón sobre el recubrimiento –Figura 95- desde las primeras horas de inmersión. Una vez finalizado el ensayo, se retiran los productos de corrosión, observándose que el ataque corrosivo ha tenido lugar como consecuencia de la penetración del electrolito hasta el sustrato de acero a través de los defectos presentes en el recubrimiento. La severa disolución del sustrato induce la rotura del recubrimiento que acaba por levantarse haciendo visible la picadura generada en el sustrato.

Es importante señalar que la severidad de este tipo de ataque es consecuencia del carácter más noble del recubrimiento respecto al sustrato. La presencia de defectos induce la aparición de un par galvánico muy severo constituido por un gran cátodo-el recubrimiento de CrN- y un ánodo muy pequeño -el acero localizado en la base del poro-, que desencadena el ataque del acero del sustrato.

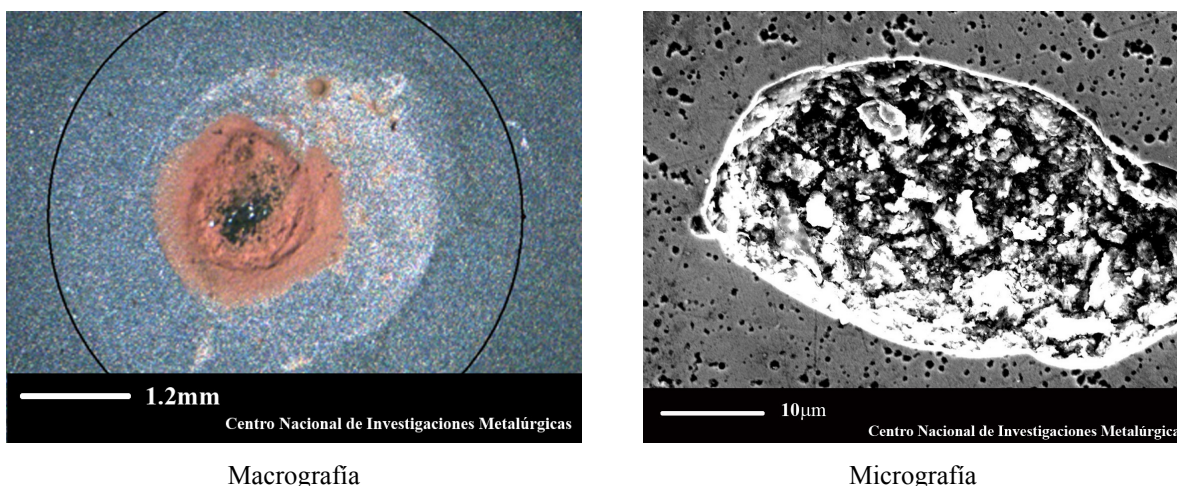


Figura 95. Estado superficial del recubrimiento *QU-CrN*, tras inmersión 96h en NaCl

En principio parece lógico pensar que la respuesta del sistema está constituida por dos contribuciones, la procedente del recubrimiento y la del sustrato. La primera constante de tiempo presenta un valor, a las 5h, de $7.5 \cdot 10^{-6} \text{F} \cdot \text{cm}^2$. Esta respuesta se asocia a las propiedades del recubrimiento de CrN. La notable disminución del módulo de la impedancia de la muestra respecto al exhibido por las muestras originales $-2 \cdot 10^4$ vs. $2 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ -, revela la menor resistencia a la corrosión del recubrimiento respecto del original. Sin embargo, a pesar de esta disminución en el valor del ángulo de fase con el tiempo, la capacidad del recubrimiento se mantiene prácticamente constante.

La segunda constante está relacionada con la respuesta del acero, debido a que el electrolito penetra a través de los poros, desencadenando el ataque corrosivo del recubrimiento.

Una vez analizados los resultados experimentales se procedió a realizar un análisis mediante circuitos equivalentes, con el objetivo de poder describir el mecanismo responsable del proceso.

La simulación de los espectros de impedancia, se realiza inicialmente mediante el circuito $R(Q[R(RQ)])$ de la

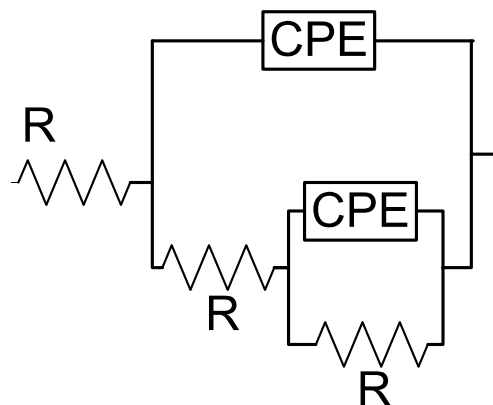


Figura 96. Circuito equivalente denominado como $R(Q[R(RQ)])$

Figura 96, cuyos valores se recogen en la Tabla 13. Este circuito equivalente se emplea habitualmente para describir el comportamiento de recubrimientos defectuosos²³⁶.

Tabla 13. Resultados obtenidos de la simulación del CrN decapado químicamente y redepositado mediante electrón beam con un circuito equivalente $R(Q[R(RQ)])$.

| t (h) | R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $Y_0(Q_C)$ (F/cm^2) | n_c | R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $Y_0(Q_S)$ (F/cm^2) | n | χ^2 |
|-------|---|--|-------|---|---------------------------------------|--|------|----------|
| 1 | 233,48 | 6,03E-06 | 0,83 | 5,39E+03 | 5,20E+04 | 1,82E-05 | 0,57 | 2,00E-03 |
| 5 | 230,74 | 7,66E-06 | 0,84 | 4,99E+03 | 3,11E+04 | 6,20E-05 | 0,63 | 1,97E-04 |
| 9 | 234,03 | 9,33E-06 | 0,83 | 5,06E+03 | 3,32E+04 | 5,06E-05 | 0,61 | 8,99E-04 |
| 24 | 314,40 | 9,30E-06 | 0,82 | 7,73E+03 | 4,44E+04 | 1,22E-04 | 0,73 | 3,14E-04 |
| 30 | 312,60 | 1,06E-05 | 0,86 | 6,85E+03 | 2,59E+04 | 1,63E-04 | 0,70 | 3,46E-04 |
| 48 | 399,41 | 1,17E-05 | 0,80 | 5,48E+03 | 2,73E+04 | 1,41E-04 | 0,61 | 5,78E-04 |
| 72 | 392,70 | 1,51E-05 | 0,79 | 3,51E+03 | 2,73E+04 | 2,14E-04 | 0,54 | 4,17E-04 |
| 96 | 325,47 | 1,33E-05 | 0,80 | 3,44E+03 | 4,06E+04 | 2,25E-04 | 0,57 | 3,96E-04 |

El parámetro R_e representa el valor de la resistencia óhmica del electrolito. El valor medio obtenido para este elemento es ligeramente inferior al obtenido para el caso del recubrimiento original $\sim 400\Omega \cdot \text{cm}^2$, lo cual sugeriría un aumento de la conductividad del electrolito, que podría ser el resultado de la solubilización, en el mismo, de los productos de corrosión procedentes del acero. Q_C , representa el valor de la capacidad del recubrimiento, $6.06\mu\text{Fcm}^2$. Su valor aumenta ligeramente a $\approx 10\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$, con el tiempo de inmersión. No debe olvidarse que un CPE es el promedio de los elementos capacitivos de la superficie, luego, la deposición de los productos de corrosión en la boca de las picaduras de la superficie del CrN, pueden disminuir el carácter cerámico del recubrimiento cuyo valor en las muestras originales se situaba en $\sim 2 \cdot 10^{-6}\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$.

El término R_p hace referencia a la resistencia que los poros del recubrimiento oponen al paso del electrolito. Este valor se mantiene prácticamente constante con el tiempo de inmersión $\sim 5 \cdot 10^3\Omega \cdot \text{cm}^2$, pero sus valores son menores (2 órdenes) en comparación con los obtenidos en el recubrimiento, manifestando la menor oposición al paso del electrolito que presentan los poros de l recubrimiento redepositado tras el decapado químico.

Por tanto, se puede afirmar que la resistencia del poro en las muestras QU-CrN presenta un valor de al menos dos órdenes de magnitud inferior al de los recubrimientos originales, haciendo que dicho recubrimiento presente menores propiedades protectoras.

El elemento de fase constante designado por Q_s , alcanza valores muy altos, así como los valores de n son cercanos a 0.5, sugiriendo que se trata de un proceso de difusión de Warburg. Sin embargo, a la vista de los espectros experimentales de impedancia, no parece probable que la segunda constante de tiempo sea debida a los procesos de difusión en capa infinita tipo Warburg, ya que éstos se manifiestan en el diagrama de Nyquist por una cola de difusión de 45° ; y no por una pseudocapacidad -un arco que tiende a cerrarse sobre el eje real de la impedancia- como sucede en este caso -ver Figura 31-.

Este tipo de respuestas difusivas suelen simularse mediante una cotangente hiperbólica -O-. En este sentido, Liu y Mathews fueron los primeros en utilizar este elemento para simular el comportamiento de los recubrimientos de $\text{CrN}^{237,238}$. La incorporación de este elemento en los circuitos equivalentes trata de simular la difusión del O_2 a través de barreras o poros que limitan la velocidad de llegada del reactante.

Estos autores utilizaban el circuito de la Figura 97, para simular el comportamiento de las capas de CrN en una solución salina. Sin embargo, pese a la excelente calidad de la simulación obtenida y la buena concordancia entre los resultados experimentales y simulados, la interpretación que hacen de cada uno de los elementos que lo componen resulta bastante controvertida.

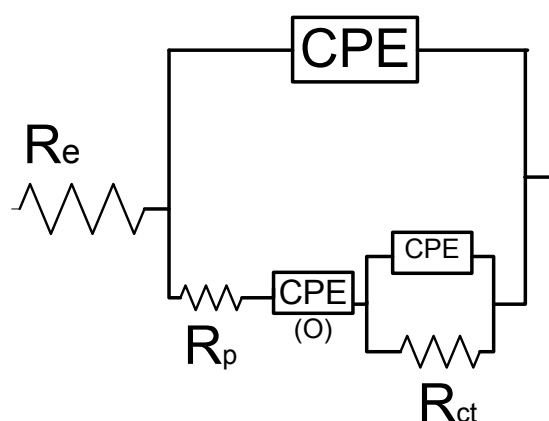
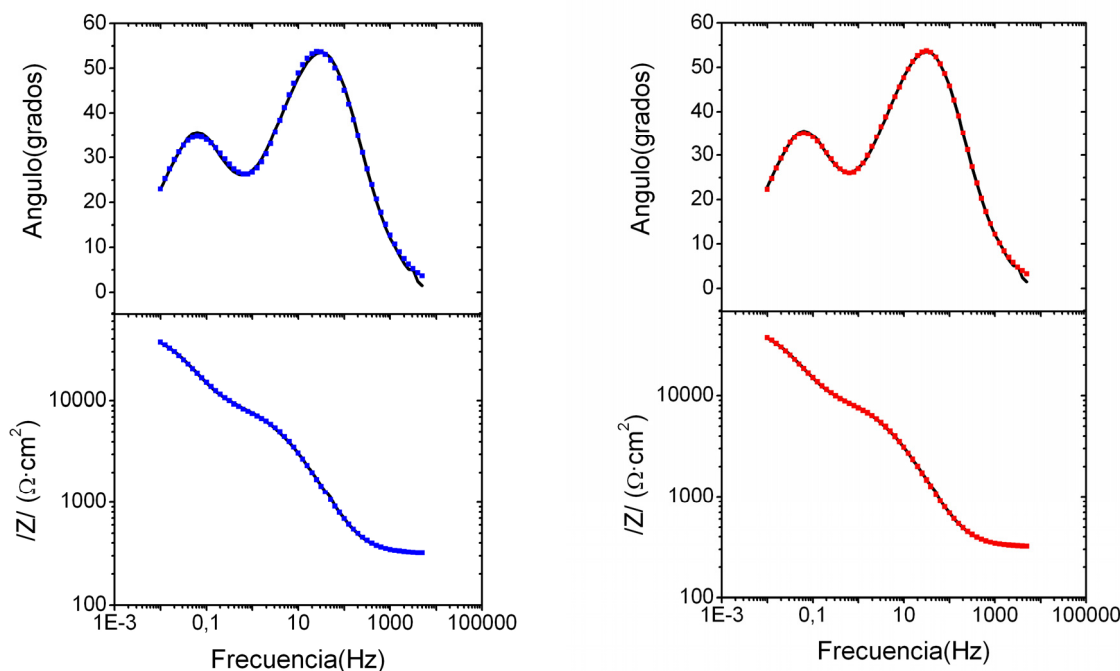


Figura 97. Circuito equivalente utilizado por C.Liu

Mediante este circuito, los autores sugieren que el mecanismo está compuesto de tres procesos con constantes de tiempo diferentes. La primera de ellas, localizada en alta frecuencia y descrita mediante el elemento de fase constante $-Y_o(Q_C)-$, estaría asociada a las propiedades del recubrimiento. A continuación, aparece una segunda constante de tiempo a frecuencias intermedias que asocian con la presencia de un proceso difusivo y que simulan mediante la cotangente hiperbólica -O-. Y, finalmente la tercera constante de tiempo asociada a la respuesta del sustrato, la modelizan mediante un condensador y una resistencia en paralelo



a) Simulación con el circuito $R(Q[R(RQ)])$

b) Simulación con el circuito $R(Q[RO(RQ)])$ Liu y Mathews

Figura 98. Diagramas de Bode experimental (negro) y simulado (color) del recubrimiento $QU-CrN$, tras 24h en inmersión en $NaCl$ 0.03M

Sin embargo, en dicha interpretación resulta paradójico que los fenómenos de difusión, cuya constate de tiempo suelen ser mucho mayores que las asociadas a procesos de transferencia de carga, se manifiesten a frecuencias más altas y más aún tratándose de una material tan activo como el acero M2.

No obstante, existen algunos sistemas en los que está matemáticamente demostrado que después de esta clase de difusión se pueden dar procesos de transferencia de carga²⁰⁴. Sin embargo, aunque este comportamiento fuera factible para los recubrimientos defectuosos de CrN en donde se ha iniciado el ataque del substrato. Merece la pena resaltar que los espectros experimentales obtenidos para las muestras redepositada describen sólo dos constates de tiempo. Y, sólo tras 1 hora de inmersión en el medio, podría decirse que podría haber una tercera constante de tiempo.

En principio, esto no indicaría que no pudieran existir los tres procesos sugeridos por Liu y Mathews, sino que las dos constantes de tiempo de los procesos localizados a frecuencias

intermedias y bajas estarían tan próximas que ambas contribuciones se solaparían, haciendo que una única constante se pueda resolver en el diagrama de impedancia.

La utilización del circuito propuesto de Liu y Mathews para simular el comportamiento del sistema que estamos estudiando, espectro de 24 horas, Figura 98, conduce a una buena concordancia entre los resultados experimentales y los simulados, aunque la calidad de la simulación no mejora respecto de la obtenida mediante el circuito equivalente característico de recubrimientos defectuosos descrito en la Figura 96. Por otra parte, los valores de los parámetros de cada uno de los circuitos, Tabla 13 y Tabla 14, concuerdan y adquieren el mismo significado.

Tabla 14. Resultados de la simulación realizada de las muestras QU-CrN con el circuito descrito en la Figura 97

| $R_e (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $Y_0 (Q_C)$ (F/cm ²) | n_c | R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | O ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | B (s ^{+0,5}) | R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $Y_0 (Q_S)$ (F/cm ²) | n | χ^2 |
|----------------------------------|-------------------------------------|-------|---|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|------|----------|
| 319,13 | 7,69E-06 | 0,85 | 5,8E+03 | 1,73 E+04 | 0,33 | 4,2E+04 | 1,29E-04 | 0,76 | 1,14E-04 |

Por eso, en la presente tesis se prefiere realizar las simulaciones con el circuito descrito en la Figura 99, donde la primera constante de tiempo representa las propiedades del recubrimiento modificado por los productos de corrosión del acero, cuya evolución con el tiempo de inmersión refleja la degradación del sistema. La R_p , realmente, refleja el promedio de la resistencia de los poros de CrN y la resistencia de transferencia de carga que ocurre en el acero. Y, finalmente, la segunda constante de tiempo se relaciona con los fenómenos de difusión a través de los productos de corrosión, representados mediante el elemento CPE de cotangente hiperbólica, O.

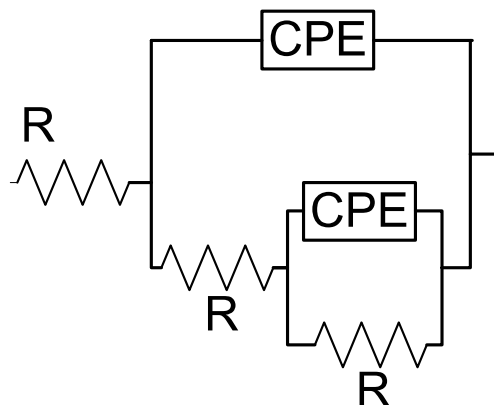


Figura 99. Circuito equivalente denominado como $R(Q[R(RQ)])$

Por lo tanto, los recubrimientos *QU-CrN* presentan un alto grado de defectos como consecuencia del daño que sufre el acero durante el proceso de decapado químico previo. Al generarse picaduras en el sustrato, estas no pueden ser recubiertas completamente durante el proceso de

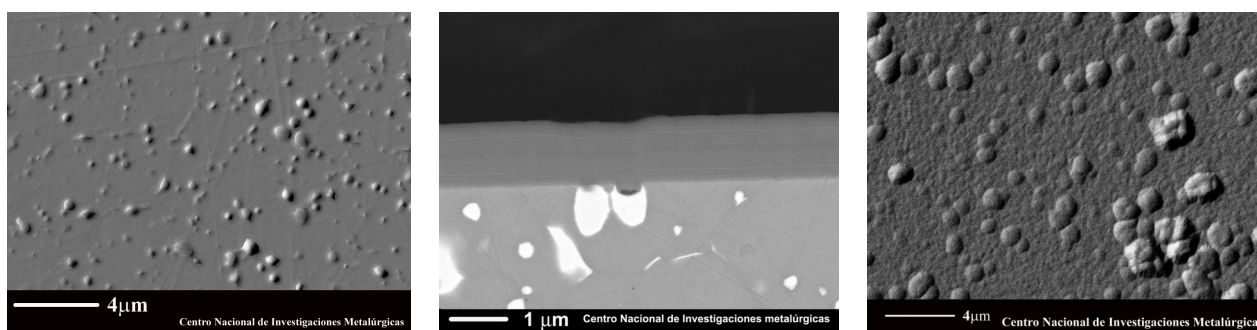
deposición de CrN. Esto hace que el recubrimiento redepositado tenga unas propiedades muy distintas a las de los recubrimientos originales, poniendo en duda la viabilidad industrial del procedimiento de decapado químico.

II.1.3. Recubrimientos Redepositados Tras el Decapado Electroquímico

Cuando la redeposición del recubrimiento se realiza en muestras decapadas electroquímicamente en una solución de NaOH, a partir de ahora *EQU-CrN*, se observa la existencia de una menor densidad de defectos en comparación con la depositada tras el decapado químico (Figura 100). Este comportamiento se deriva de la mayor sensibilidad del decapado electroquímico que al registrar el final del decapado disminuye el tiempo de exposición del sustrato al medio agresivo y su ataque.

Pese a que la dureza del recubrimiento redepositado *EQU-CrN* es análoga a la del original. La rugosidad superficial es mayor con valores de $R_a = 33 \pm 1$ nm, que constituye un considerable aumento respecto del recubrimiento de CrN original, $R_a = 11 \pm 2$ nm. Este aumento de la rugosidad podría estar asociado a la incipiente disolución de los carburos que se observa en las micrografías tomadas de las muestras tras los procesos de decapado, Figura 100a. Durante la posterior redeposición de las muestras se reproduce dicha rugosidad -Figura 100b y c-.

El comportamiento potenciodinámico de estas muestras en la solución de NaCl 0.03M se recoge en la Figura 101. Durante el barrido anódico el potencial de corrosión se establece en un valor de



a) Imagen topográfica de la superficie del acero tras el decapado electroquímico.

b) Corte transversal

c) Superficie (imagen topográfica)

Figura 100. Micrografías SEM del recubrimiento de CrN decapado electroquímicamente y redepositado mediante e-beam

-0.141V vs. SCE y la densidad de corriente de corrosión en $1.04 \cdot 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Estos valores reflejan una mejora significativa respecto a aquellos valores obtenidos para los recubrimientos redepositados tras procesos de decapado químico (rojo) y son análogos a los obtenidos para las muestras de recubrimiento original (azul). Esta mejora es consecuencia de una menor densidad de defectos presentes en el recubrimiento redepositado tras los procesos de decapado electroquímico. Las picaduras o el ataque inducido en el sustrato es mucho menor, de manera que la redeposición de CrN es capaz de rellenar los huecos del ataque.

Sin embargo, durante el barrido de potencial hacia valores más anódicos, se observa un cambio en la pendiente de Tafel en la rama anódica respecto a las muestras de CrN original. Este cambio indica una cinética de oxidación mayor y por lo tanto una mayor velocidad de degradación. Una vez finalizado el barrido anódico, en el ciclo reverso, se manifiesta un potencial de picadura $-E_{\text{pic}}$ en 0.468V vs. SCE, y a partir del cual la corriente se mantiene constante en $7 \cdot 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. La aparición de dicho potencial durante este barrido indica que como consecuencia de esa menor resistencia a la polarización que exhibe el material, se favorece el desarrollo picaduras o roturas en el recubrimiento de CrN. Por lo tanto, si bien durante los primeros estadios de polarización el comportamiento de las muestras *ECU-CrN* es similar al de las muestras originales, la polarización hace que se favorezca el desarrollo de picaduras, disminuyendo por lo tanto, la calidad de estos recubrimientos.

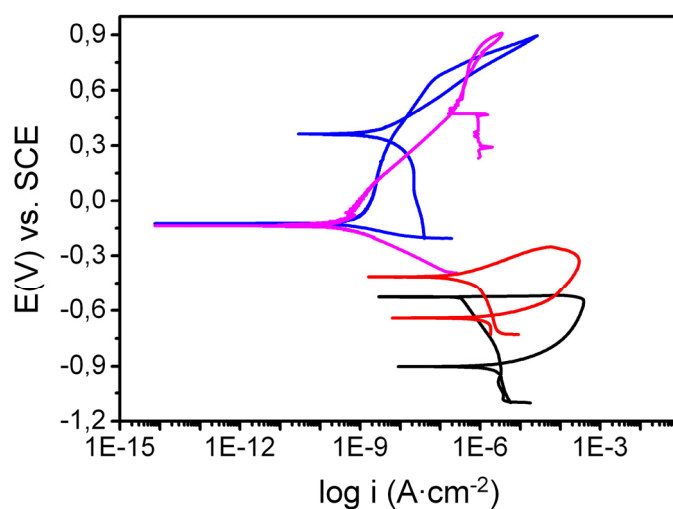


Figura 101. Curvas potenciodinámicas en NaCl 0.03M. Acero base/Recubrimiento original/Recubrimiento QU-CrN/Recubrimiento ECU-CrN.

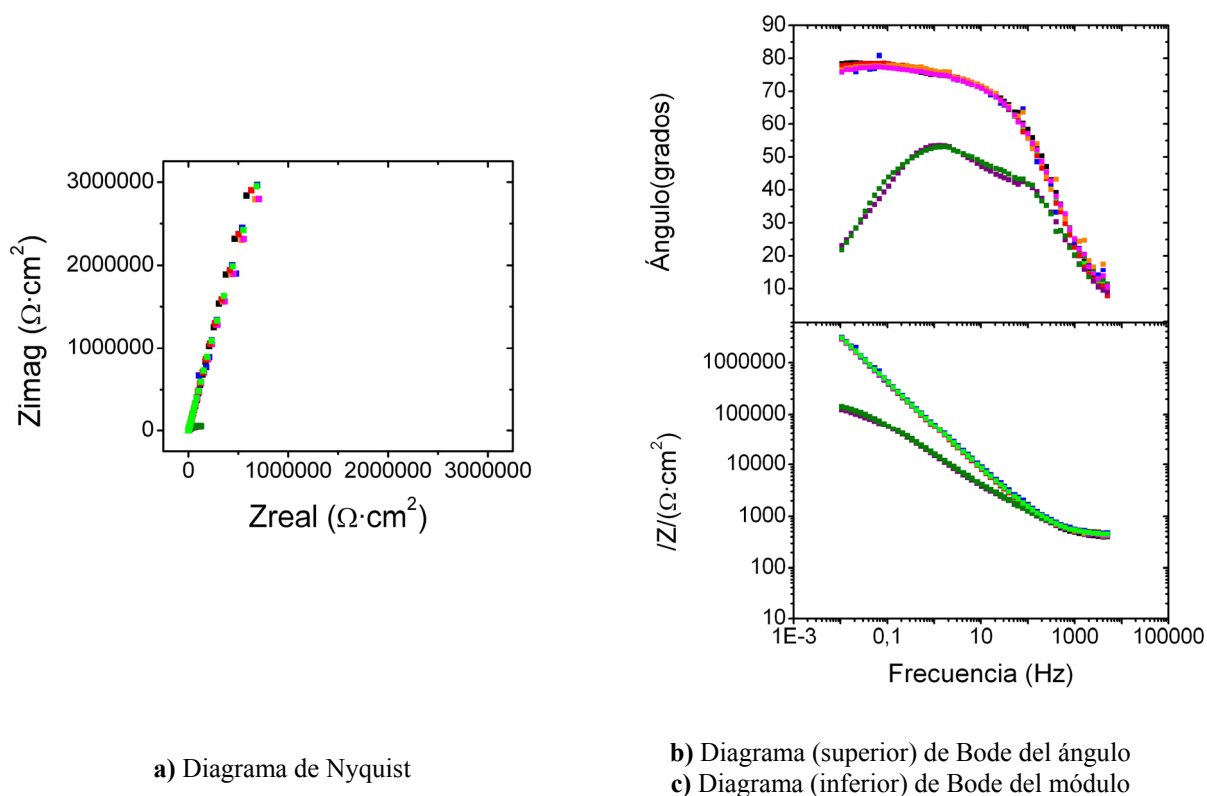


Figura 103. Espectros de impedancia del recubrimiento *EQU-CrN* para distintos tiempos de inmersión en NaCl 0.03M. ■ 1h, ■ 5h, ■ 9h, ■ 24h, ■ 30h, ■ 48h, ■ 72h, ■ 96h

La espectroscopía de impedancia revela también cambios notables durante las 96 h de inmersión. Inicialmente, el comportamiento es puramente capacitivo y se mantiene durante las primeras

horas -Figura 103-. Tras 72h de inmersión en NaCl, aparecen dos constantes de tiempo, la primera una situada a frecuencias medias, 95Hz, caracterizada por una capacidad de $2\mu\text{Fcm}^{-2}$; y la segunda a bajas frecuencias, localizada en 0.9Hz, cuya capacidad es de $11,7\mu\text{Fcm}^{-2}$

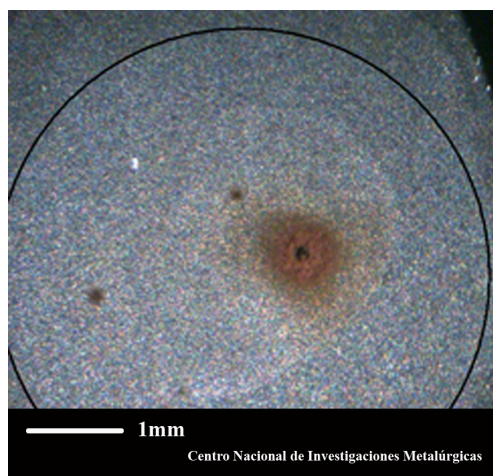


Figura 102. Macrografía del estado superficial del recubrimiento *EQU-CrN* tras inmersión 96h en NaCl.

Una vez finalizado el ensayo de inmersión se aprecian picaduras en el recubrimiento, y la presencia de productos de corrosión en la boca de las mismas (Figura 102). La densidad de defectos y la cantidad de productos de corrosión en la

superficie del recubrimiento es mucho menor que la observada en las muestras recubiertas tras el decapado químico.

El comportamiento capacitivo registrado durante las primeras 48 horas de inmersión es análogo al descrito para las muestras originales de ahí que procediéramos a realizar la simulación empleando el mismo circuito equivalente que el utilizado en dichas muestras. Este circuito proporciona una mejor concordancia entre los resultados experimentales y los simulados, además de mejorar en un orden de magnitud el parámetro χ^2 indicativo de la calidad del ajuste.

En la Figura 104, se dibujan los espectros experimentales y simulados tras 5 horas de inmersión en el medio. Asimismo, los parámetros de cada uno de los elementos del circuito equivalente utilizado se recogen en la Tabla 15 para las primeras 48 horas de inmersión. En general, estos valores indican que pese a que el circuito equivalente es el mismo, sin embargo los valores de los parámetros muestran algunas diferencias.

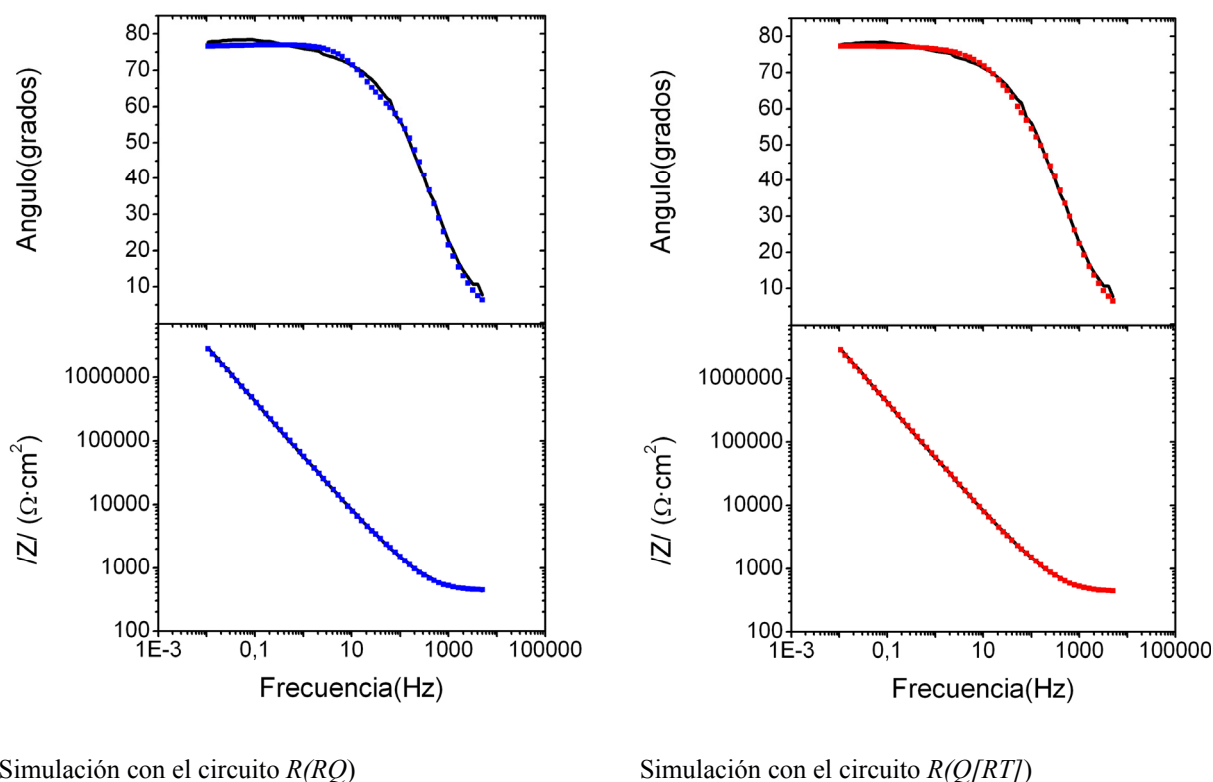


Figura 104. Diagramas de Bode experimental (negro) y simulado (color) del recubrimiento EQU-CrN, tras 5h en inmersión en NaCl 0.03M

Los valores asociados a las R_e y al elemento de fase constante relativo a la capacidad del recubrimiento se mantienen prácticamente constantes durante las primeras 48 horas de inmersión, y sus valores son del orden de los registrados para los recubrimientos de CrN originales depositados por haz de electrones $3 \cdot 10^{-6} \text{ F/cm}^2$. Por el contrario, la resistencia de los poros, R_{po} , presentan valores que son dos órdenes de magnitud inferiores a los descritos en la capa nitrurada original, sugiriendo por tanto una menor resistencia del recubrimiento. Además, los valores de la impedancia de la difusión correspondientes a la tangente hiperbólica, adquieren también valores iniciales dos órdenes de magnitud inferiores al recubrimiento original, $6.6 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ frente a $7.4 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. Y sus valores disminuyen progresivamente con el tiempo de inmersión hasta alcanzar valores del orden de $7.9 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$ a las 48 horas de inmersión. Paralelamente, los valores correspondientes al coeficiente B también disminuyen.

Tabla 15. Resultados obtenidos de la simulación de la muestra *EQU-CrN* redepositado mediante electrón beam con un circuito equivalente $R[Q(RT)]$.

| t (h) | R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $Y_0 (Q_c)$ (F/cm^2) | n_c | R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $Y_0 (T)$ (Ω / cm^2) | B ($\text{s}^{+0.5}$) | χ^2 |
|----------|---|------------------------------------|-------|---|---|----------------------------|-----------------|
| 1 | 389.74 | 3.31E-06 | 0.83 | 3.62E+04 | 6.66E-05 | 4.3E-03 | <i>9.68E-04</i> |
| 5 | 435.30 | 3.20E-06 | 0.84 | 1.71E+04 | 6.34E-05 | 5.5E-03 | <i>5.79E-04</i> |
| 9 | 437.76 | 3.10E-06 | 0.84 | 1.97E+04 | 2.34E-05 | 1.4E-02 | <i>4.84E-04</i> |
| 24 | 445.09 | 2.99E-06 | 0.84 | 2.27E+04 | 5.08E-04 | 6.7E-04 | <i>7.48E-04</i> |
| 30 | 416.84 | 3.19E-06 | 0.83 | 1.80E+04 | 3.13E-04 | 9.7E-05 | <i>6.28E-04</i> |
| 48 | 417.83 | 3.14E-06 | 0.83 | 1.57E+04 | 7.87E-02 | 4.0E-06 | <i>7.92E-04</i> |

Estos resultados indican que las especies reactivas se encuentran con un impedimento menor. Tanto la resistencia de los poros como la impedancia de la difusión es menor, y por tanto estas especies requieren de un menor tiempo para difundir a través de los poros. Todo ello, pone de manifiesto las menores propiedades protectoras de estos recubrimientos redepositados sobre las muestras decapadas electroquímicamente en NaOH, aunque sean notablemente mejores que las redepositadas tras procesos de decapado químico.

Una vez que los defectos o poros superan un tamaño crítico, la impedancia revela la segunda contribución relativa a la respuesta del sustrato.

La aparición de estas dos constantes de tiempo, claramente diferenciadas tras 72 y 96 horas de inmersión, requiere de otro circuito equivalente para modelizar su respuesta. En este caso, al igual que en los recubrimientos redepositados tras un decapado químico, se emplea primero el circuito

equivalente característico de los recubrimientos defectuosos $R[Q(R[RQ])]$ que se describía en la Figura 96.

La buena calidad del ajuste y la concordancia entre los resultados simulados y experimentales, se pone de manifiesto en el valor del parámetro χ^2 recogidos en Tabla 16, y en la buena concordancia entre los espectros experimentales y simulados -Figura 104-.

Tabla 16. Resultados obtenidos de la simulación de la muestra *EQU-CrN* redepositado mediante electrón beam con un circuito equivalente $R[Q(R[RQ])]$

| t (h) | R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $Y_0(Q_C)$ (F/cm^2) | n_c | R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $Y_0(Q_S)$ (F/cm^2) | n | χ^2 |
|-------|---|--|-------|---|--|--|------|----------|
| 72 | 396.66 | 1.17E-5 | 0.67 | 7.78E+03 | 1.86E+05 | 1.73E-05 | 0.64 | 6.34E-04 |
| 96 | 417.86 | 9.55E-6 | 0.79 | 2.23E+03 | 1.66E+05 | 1.52E-05 | 0.63 | 5.12E-04 |

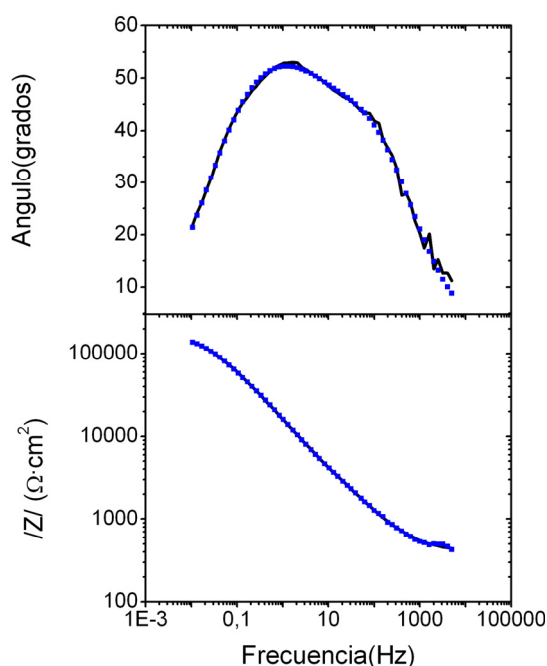


Figura 105. Diagramas de Bode del ángulo y del modulo de la impedancia para el ensayo de 72h de recubrimientos de CrN redepositados tras procesos de decapado electroquímico en soluciones de NaCl 0.03M. En color se representan los datos simulados con un circuito equivalente $R[Q(R[RQ])]$, en negro el comportamiento experimental observado.

Mathews)

Este circuito representa, al igual que en las muestras QU-CrN, el desarrollo del ataque corrosivo en el sustrato consecuencia del acceso del electrolito al sustrato a través de los poros o defectos del recubrimiento. El parámetro $Y_0(Q_C)$ representa el valor de la doble capa del recubrimiento. El valor de n, alejado de 1, estaría asociado con la inhomogeneidad superficial. Por otra parte el parámetro $Y_0(Q_C)$ podría estar asociado a la doble capa del fondo del poro.

Sin embargo, tal y como ocurría en los recubrimientos redepositados sobre muestras decapadas químicamente, cabe la posibilidad de emplear la coth -O- para modelizar la respuesta del sistema (de forma análoga a lo descrito por Liu y

Pero, tal y como se discutió en la muestras anteriores, semejante simulación no proporciona mejoras en el ajuste, y resulta más complejo interpretar una difusión en las frecuencias medias, tanto en cuanto la velocidad del ataque es muy rápida.

Por tanto, los resultados electroquímicos parecen concluir que los recubrimientos de CrN redepositados sobre muestras previamente decapadas electroquímicamente, poseen mejores propiedades protectoras que aquellos redepositados sobre muestras decapadas químicamente. Sin embargo, no llegan a alcanzar el excelente comportamiento del recubrimiento originalmente depositado, ya que en las muestras EQU-CrN a partir de 72h de inmersión se observan productos de corrosión en la superficie de los mismos. La mayor densidad de defectos con una menor resistencia de poro condiciona las propiedades del recubrimiento. La presencia de poros o defectos está todavía relacionada con las pequeñas inhomogeneidades aparecidas en el sustrato tras el proceso electroquímico. Estos defectos son difíciles de evitar durante el propio proceso de decapado ya que se originan por la polarización a la que se ve sometido el sustrato tras el fin del decapado de la intercara de cromo.

Por tanto estos resultados indican una vez más que el proceso de decapado electroquímico es mejor que el químico, ya que la calidad y las propiedades del recubrimiento redepositado de CrN son superiores desde el punto de vista de la corrosión, en comparación con el segundo. Sin embargo, pese a esta mejora, el recubrimiento redepositado tras el decapado electroquímico, no posee las mismas propiedades que el depositado inicialmente. Ello es debido a que durante el breve periodo ~ 100 s, durante el cual el sustrato está polarizado, su baja resistencia a la corrosión provoca el inicio del ataque de los carburos presentes en la matriz del acero. Pese, a que generalmente las picaduras son de pequeño tamaño, inferior a $1\mu\text{m}$, el proceso PVD de redeposición, reproduce la falta de homogeneidad en la superficie, disminuyendo así, la calidad de las capas redepositadas.

Con el fin de sortear estos inconvenientes y debido a que los defectos promovidos en el sustrato raramente superan una micra de espesor, se realizó un ligero pulido de los sustratos tras el decapado. Este proceso no sólo es fácil y económico, sino que constituye el mismo procedimiento que recibiría cualquier muestra que va a ser recubierta por primera vez en un reactor PVD. Por tanto, no supondría un cambio dimensional en las piezas, haciéndolo adecuado para todo tipo de herramientas.

Por el contrario, la aplicación de este pulido en las muestras que han sido decapadas químicamente no es viable, ya que la profundidad media de los defectos es de $\sim 3\mu\text{m}$, y este pulido no es suficiente como para eliminar estos defectos. En este caso se requeriría además la realización de un chorreado que sí conllevaría asociados cambios dimensionales en los útiles.

II.1.4. Recubrimientos Redepositados tras decapado electroquímico y tratamiento de pulido

El pulido con pasta de diamante elimina las picaduras y defectos generados en el acero durante el decapado electroquímico. Se observa que tras ese tratamiento el acero recupera su microestructura original en la que se distinguen los carburos debido a la completa eliminación de restos de óxidos presentes en la intercara matriz/carburo -Figura 106-. Esta nueva superficie, más homogénea, es

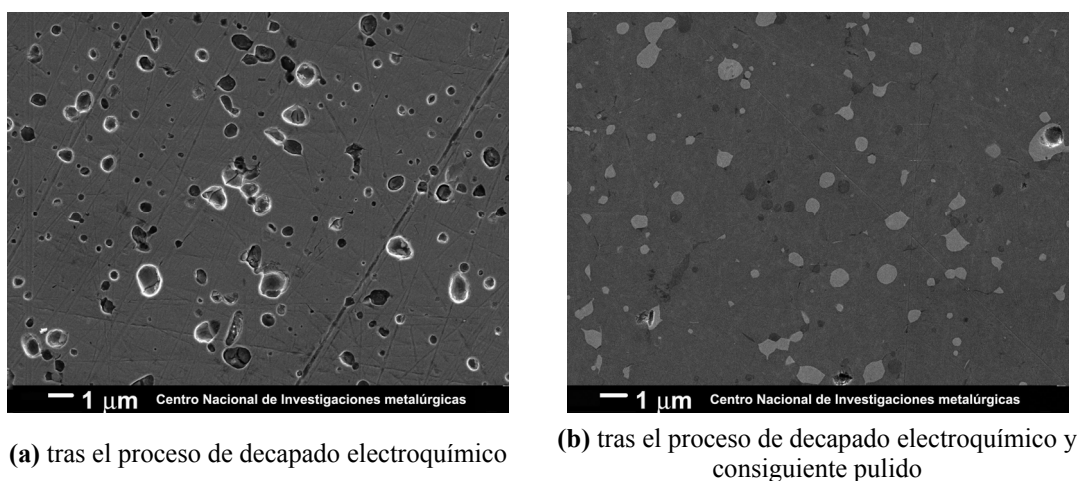


Figura 106. Aspecto superficial del sustrato tras diferentes procesos

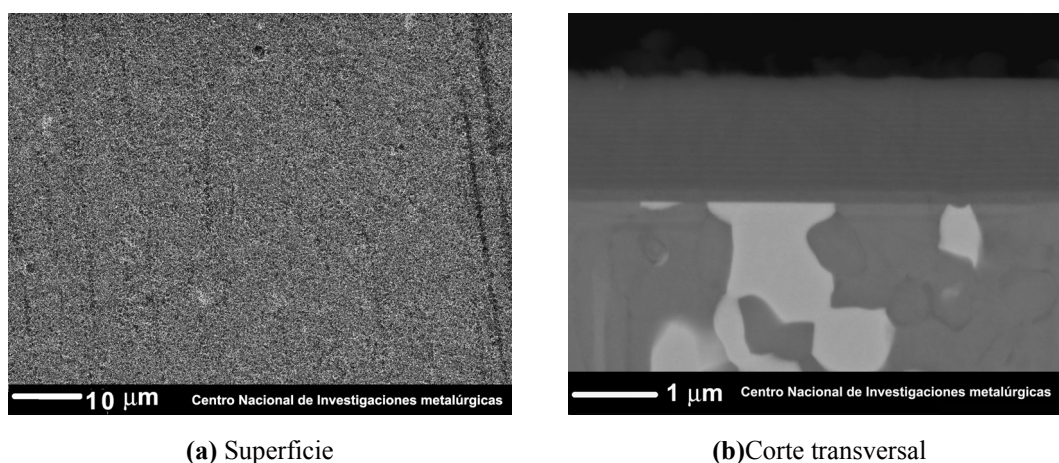


Figura 107. Micrografías SEM del recubrimiento de CrN decapado electroquímicamente, pulido y redepositado mediante e-beam.

similar a la que poseen los substratos que van a ser recubiertos por primera vez mediante el proceso de PVD.

Las muestras que una vez decapadas electroquímicamente se sometieron al pulido, se denominan de ahora en adelante *EQU-CrN-PU*. Éstas exhiben una buena adherencia y una baja densidad de defectos, Figura 107. Además, la homogeneización de la superficie promovida durante el pulido la rugosidad del recubrimiento disminuye a un valor de $R_a: 10 \pm 2 \text{ nm}$, y su dureza aumenta hasta un valor de $12500 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$; valores análogos a los de los recubrimientos originales.

Desde el punto de vista electroquímico los recubrimientos *EQU-CrN-PU* -en verde en la Figura 108- describen un comportamiento idéntico al de los recubrimientos originales -azul Figura 108-.

En ambos casos se describe una amplia rama pasiva, además de poseer una baja histéresis durante el barrido anódico reverso. La densidad de corriente de corrosión es tres órdenes de magnitud inferior respecto del sustrato sin recubrir $-8.1 \cdot 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ - y el potencial de corrosión se desplaza valores más nobles, -0.141 V vs. SCE.

A continuación se evaluó el comportamiento frente a la corrosión de este recubrimiento, a tiempos largos de inmersión, mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica -Figura 109-. El

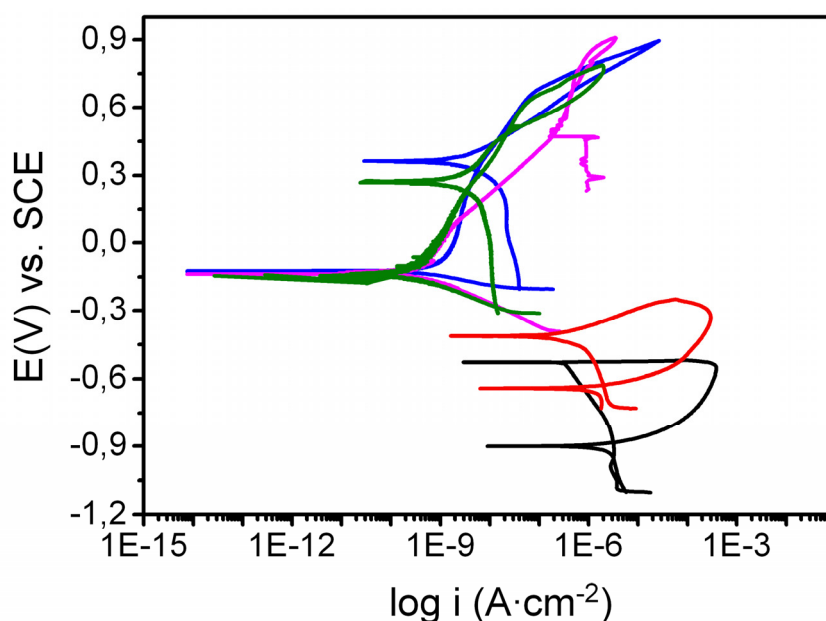
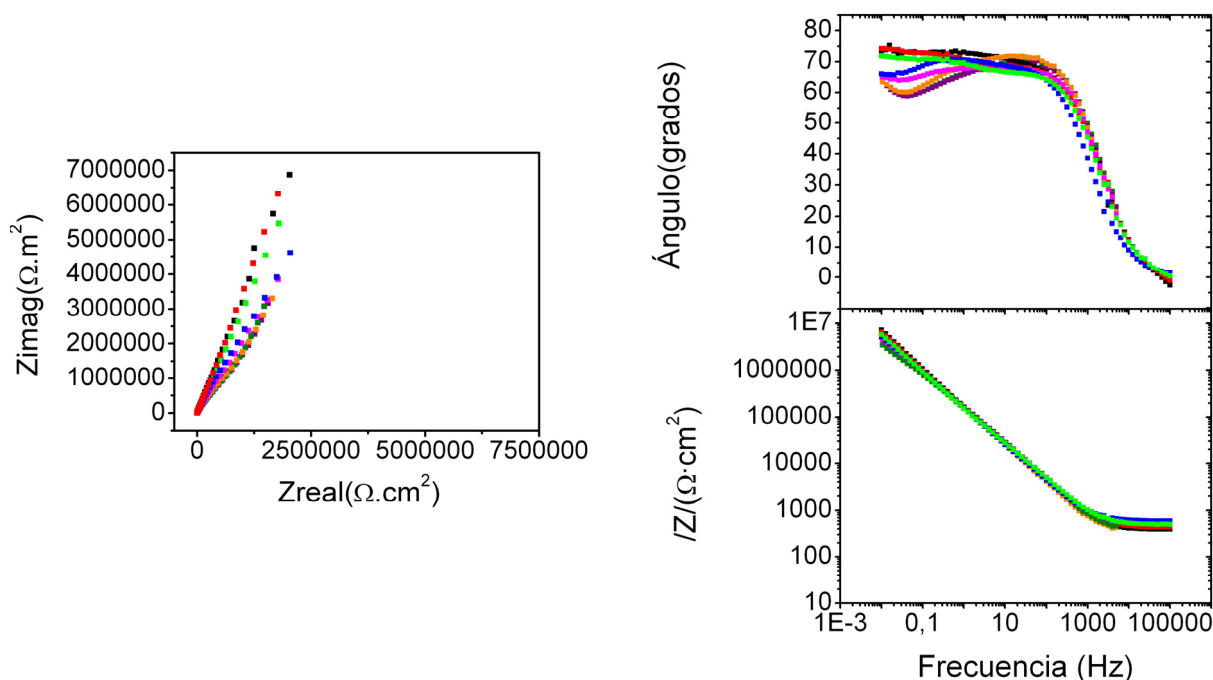


Figura 108. Curvas potenciodinámicas en NaCl 0.03M./Acero base/**Recubrimiento original/Recubrimiento QU-CrN/ Recubrimiento EQU-CrN/Recubrimiento EQU-CrN-PU.**

comportamiento de estas muestras es de tipo capacitivo, el cuál se describe por una línea prácticamente vertical en el diagrama de Nyquist y por una pendiente de -1 en el diagrama del $|Z|$. Dicho comportamiento se mantiene prácticamente constante durante todo el ensayo.



a) Diagrama de Nyquist

b) Diagrama (superior) de Bode del ángulo

c) Diagrama (inferior) de Bode del módulo

Figura 109. Espectros de impedancia del recubrimiento EQU-CrN-PU para distintos tiempos de inmersión en NaCl 0.03M. ■ 1h, ■ 5h, ■ 9h, ■ 24h, ■ 30h, ■ 48h, ■ 72h, ■ 96h

Sin embargo, para tiempos de inmersión largos, $t > 24\text{h}$, se resuelve una segunda constante de tiempo a frecuencias bajas en el diagrama de Bode del ángulo de fase. Esta segunda constante, también aparecía en los recubrimientos originales, y su origen es consecuencia de la aparición de fenómenos de difusión a través de los poros o defectos de los recubrimientos. En este caso, a diferencia de los recubrimientos originales, dicho comportamiento se pone de manifiesto con mayor claridad para las últimas horas de inmersión en lugar de para tiempos cortos. Sin embargo, este comportamiento puede estar relacionado con cambios en la morfología, simetría y estructura de los poros del recubrimiento, que pueden alterar la forma de la impedancia de difusión²³⁹.

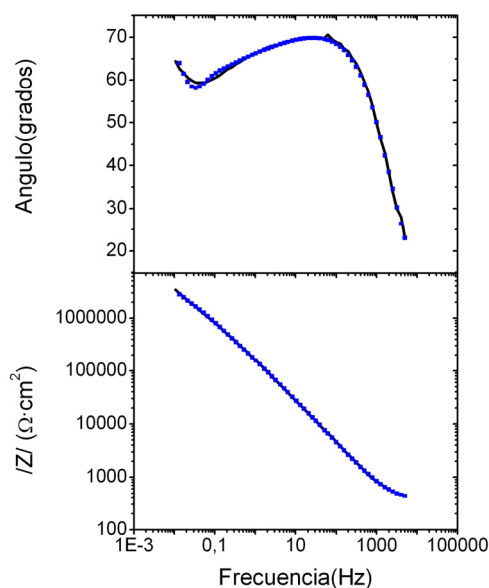


Figura 110. Diagramas de Bode del ángulo y del modulo de la impedancia para el ensayo de 72h de recubrimientos de CrN redepositados tras procesos de decapado electroquímico en soluciones de NaCl 0.03M. En color se representan los datos simulados con un circuito equivalente $R[Q(R(RQ))]$, en negro el comportamiento experimental observado.

Tras 96h de inmersión, la inspección metalográfica de la muestra, no reveló en ningún caso, la presencia de productos de corrosión sobre la superficie del CrN, ni el desarrollo de picaduras.

La correspondiente simulación del comportamiento experimental realizada mediante el circuito equivalente $R[Q(RT)]$, se recoge en la Tabla 17 y se muestra en la Figura 110. Todos los parámetros obtenidos de esta simulación son análogos a los registrados en los recubrimientos originales –Tabla 12-. Así mismo, se remarca la alta calidad de los ajustes obtenidos se pone de manifiesto en la excelente concordancia entre la curva experimental y la simulada.

Tabla 17. Resultados obtenidos de la simulación del *EQU-CrN-PU* depositado mediante electrón beam con un circuito equivalente $R[Q(RT)]$

| t (h) | R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $Y_0 (Q_c)$ (F/cm^2) | n_c | R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $Y_0 (T)$ (Ω / cm^2) | B ($\text{s}^{+0.5}$) | χ^2 |
|-------|---|---|-------|---|---|----------------------------|----------|
| 1 | 376.73 | 1.30E-06 | 0.81 | 6.85E+05 | 2.85E-07 | 0.17 | 2.92E-04 |
| 5 | 404.10 | 1.31E-06 | 0.80 | 1.18E+05 | 3.09E-07 | 0.47 | 2.74E-04 |
| 9 | 469.30 | 1.42E-06 | 0.78 | 5.94E+05 | 6.86E-06 | 0.15 | 2.44E-04 |
| 24 | 391.23 | 2.67E-06 | 0.80 | 7.93E+05 | 2.36E-07 | 3.80 | 5.80E-04 |
| 30 | 405.29 | 1.36E-06 | 0.78 | 2.36E+05 | 2.74E-07 | 5.71 | 4.32E-04 |
| 48 | 347.47 | 1.09E-06 | 0.84 | 5.03E+04 | 5.92E-07 | 5.40 | 4.87E-04 |
| 72 | 355.00 | 1.07E-06 | 0.83 | 8.33E+04 | 6.75E-07 | 4.98 | 3.85E-04 |
| 96 | 395.89 | 1.06E-06 | 0.82 | 1.22E+05 | 6.34E-07 | 5.11 | 4.00E-04 |

Al igual que en los recubrimientos anteriores, los términos de capacidad de la doble capa, $Q_c \sim 1 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ y el valor de $n_c \sim 0.80$ describen el comportamiento superficial del recubrimiento; mientras que la medida de R_p se asocia a la resistencia de los poros del CrN y los parámetros T y B son, respectivamente, la resistencia que encuentran las especies para difundir y el tiempo necesario para ello. El buen comportamiento frente a la corrosión de estos recubrimientos viene

determinado por la elevada resistencia de los poros $\sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, que revela su pequeño tamaño y el carácter compacto del recubrimiento depositado en las muestras *EQU-CrN-PU*, respecto de las muestras *EQU-CrN*, gracias a la homogeneización de la superficie promovida por el pulido.

El hecho de que con un simple pulido la resistencia del poro aumente en más de un orden de magnitud, pone de manifiesto la importancia del estado superficial del acero antes del procedimiento de redeposición. Por ello, el desarrollo de métodos de decapado que generen los mínimos daños posibles sobre las herramientas base, es necesario para asegurar una menor preparación superficial. Así se consigue mantener la estabilidad dimensional de las piezas, reducir los costes e incrementar la eficiencia del proceso.

Las analogías encontradas entre este recubrimiento y las muestras originales, desde el punto de vista microestructural y de resistencia frente a la corrosión, permiten señalar que solamente mediante la aplicación del procedimiento de decapado electroquímico y posterior pulido, se consigue la misma calidad que en las muestras originales, y por lo tanto permite asegurar la reutilización de las herramientas tras finalizar su vida útil mediante la redeposición con nitruro de cromo, con propiedades análogas a los originales.

II.1.5. Consideraciones finales acerca de la calidad de los recubrimientos redepositados mediante haz de electrones

Aunque la medida del potencial a circuito abierto proporciona una información exclusivamente termodinámica y no aporta información relativa a la cinética de degradación del sistema, sus valores permiten, clasificar de forma cualitativa, la diferente actividad de las superficies y su tendencia a la oxidación. El comportamiento del recubrimiento de CrN en medios agresivos, está determinado por la densidad de defectos presentes en la capa, por lo que los resultados de los ensayos electroquímicos están íntimamente ligados con la microestructura de los sistemas. En la Figura 111 se recogen los registros de potencial de las distintas muestras evaluadas durante 96h de inmersión en NaCl.

En general, se observa que los recubrimientos redepositados tras procesos de decapado electroquímico (magenta y verde) exhiben un mejor comportamiento frente a la corrosión que los redepositados tras procesos de decapado químico (rojo), marcando diferencias de potencial de

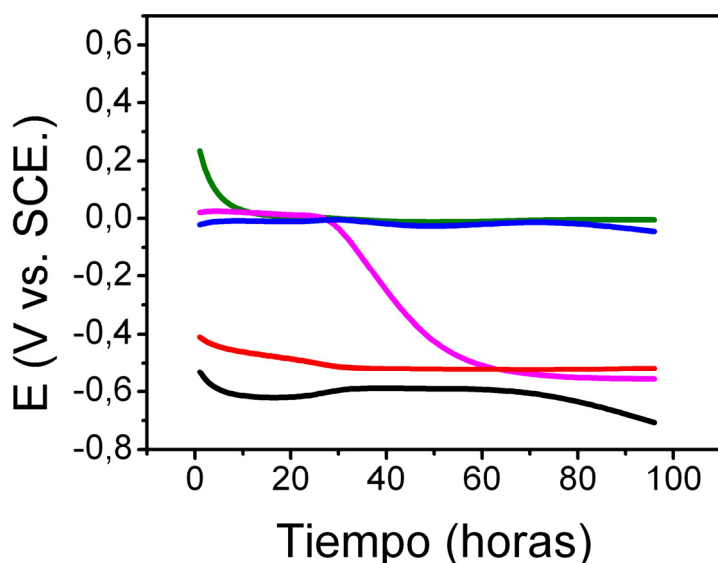


Figura 111. Registro de potencial en NaCl 0.03M

Acero base.
 Recubrimiento original.
 Recubrimiento QU-CrN
 Recubrimiento EQU-CrN
 Recubrimiento EQU-CrN-PU

hasta 476mV para tiempos de inmersión inferiores a 24h. El mayor control que permite el decapado electroquímico repercute en la calidad de los recubrimientos redepositados.

Pero, una vez superadas las 36h, se observa que mientras los recubrimientos decapados electroquímicamente y sometidos a un tratamiento de pulido previo a la redeposición, mantienen un potencial estable en valores análogos a los de los recubrimientos originales para todo el tiempo de ensayo. Por el contrario, aquellos que no han recibido el tratamiento de pulido, dibujan un descenso del potencial hacia valores menos nobles, análogos a las muestras redepositadas tras el decapado químico, revelando su menor carácter protector.

Todos estos resultados permiten concluir que, solamente si se realiza un proceso de pulido tras el decapado electroquímico se obtienen propiedades análogas a las de los recubrimientos originales.

II.2. Recubrimientos depositados mediante arco eléctrico.

Los resultados descritos en apartados anteriores corresponden a muestras recubiertas por PVD mediante haz de electrones. En el presente apartado, se estudian las propiedades de las muestras de CrN obtenidas por arco eléctrico, y se comparan con las redepositadas tras procesos de decapado electroquímico. El objetivo de este apartado es corroborar la importancia del

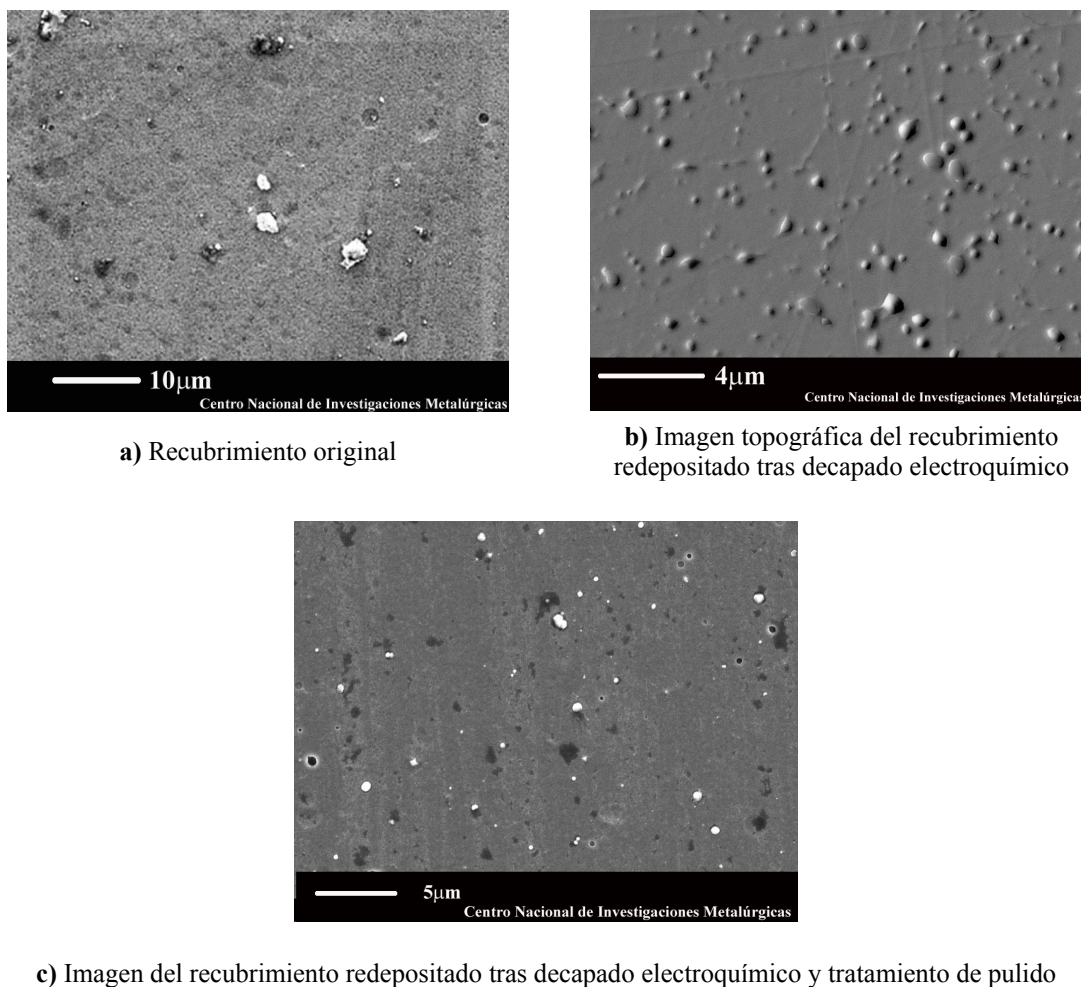


Figura 112. Imágenes SEM de superficie de distintos recubrimientos de CrN depositados mediante arco eléctrico

tratamiento superficial tras el decapado electroquímico observado en el apartado anterior, y mostrar su independencia del método de deposición utilizado.

Desde un punto de vista microestructural -Figura 112-, los recubrimientos originales depositados mediante arco eléctrico muestran una superficie homogénea sin fallos aparentes. En la superficie se aprecian ciertas partículas blancas que se hallan atrapadas en la capa cuyo análisis por EDS reveló que se trataba de partículas de cromo puro. Estas gotas o partículas son inherentes al propio proceso de deposición, de ahí que aparezca en todas las muestras analizadas²⁴⁰.

Una vez finalizado el proceso de decapado electroquímico aquellas muestras que son directamente redepositadas -*EQU-CrN*-, presentan un recubrimiento más rugoso y defectuoso -Figura 112b-. Esta microestructura, observada igualmente en las muestras análogas del proceso de

deposición mediante haz de electrones -Figura 100c-, tiene su origen en el aumento de rugosidad experimentada por el sustrato, como resultado de la disolución de los carburos de la matriz durante el decapado electroquímico. Cuando se procede a redepositar el CrN sobre esta superficie, la capa reproduce la topografía de la superficie, dando lugar a un recubrimiento con mayor concentración de tensiones donde los defectos pueden crecer más fácilmente

Por el contrario, el rectificado de la superficie del acero mediante el pulido previo a la redeposición, genera recubrimientos -*EQU-CrN-PU*- cuya morfología es análoga a la de las muestras originales - Figura 112d-

Las curvas de polarización de los sistemas descritos se recogen en la Figura 113. Se observa que todos los recubrimientos exhiben un potencial de corrosión más noble que el del acero del sustrato y una densidad de corriente menor, lo que pone de manifiesto el carácter protector de las capas. Especialmente, los recubrimientos originales (azul), muestran un alto carácter protector, definido por una densidad de corriente de corrosión de $2 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, un potencial de corrosión de $-0,082 \text{ V vs. SCE}$ y un bajo grado de histéresis en el ciclo reverso.

Al igual que lo descrito en apartados anteriores, las muestras redepositadas (mediante arco

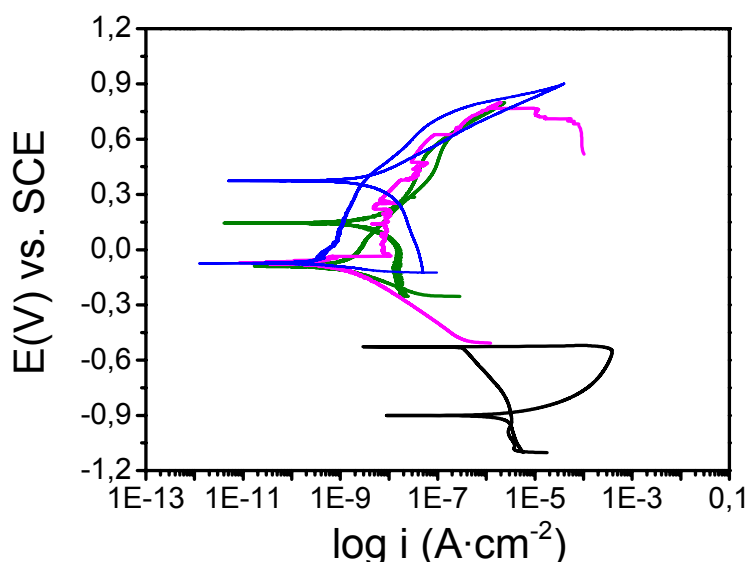
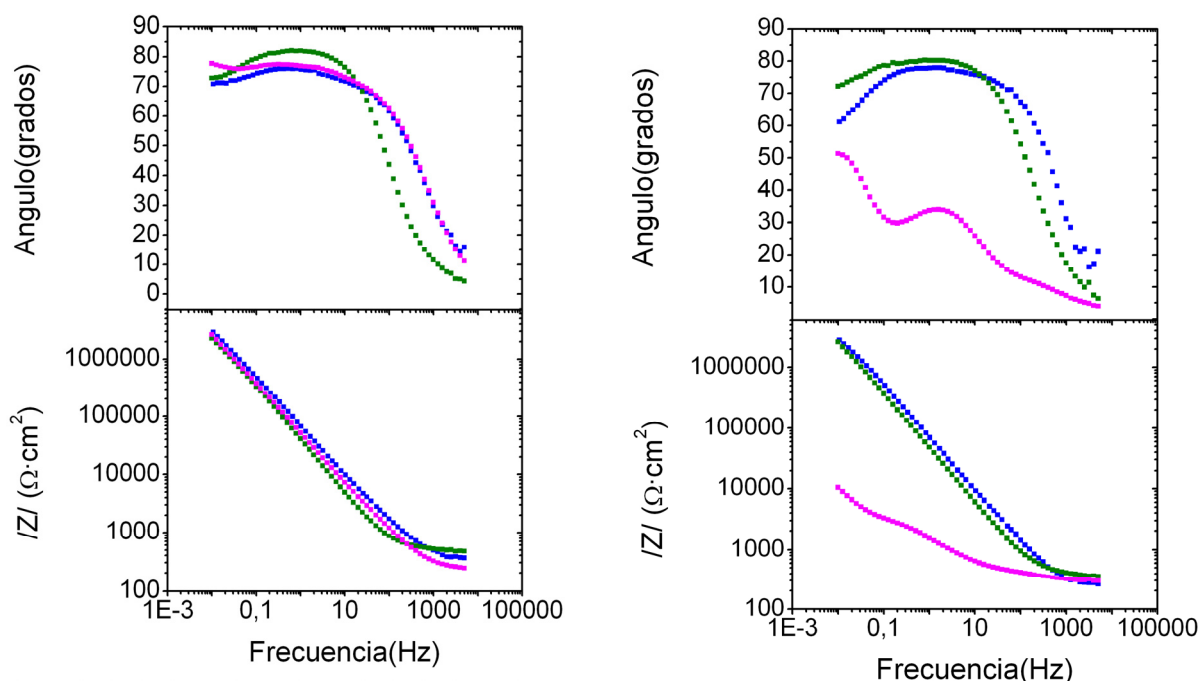


Figura 113. Curvas potenciodinámicas en NaCl 0.03M. Acero base./Recubrimiento original./Recubrimiento EQU-CrN/Recubrimiento EQU-CrN-PU.

eléctrico) tras procesos de decapado electroquímico -magenta- muestran un potencial de corrosión similar al de los recubrimientos originales y una densidad de corriente de corrosión dos ordenes de magnitud menor. Sin embargo, lo más relevante es la aparición de un potencial de picadura en 0.789V vs. SCE de modo que la densidad de corriente aumenta bruscamente. Esta rotura del recubrimiento no permite que la muestra se repase de modo que en el ciclo de polarización reverso, la densidad de corriente se mantiene constante en valores de $\sim 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. La menor resistencia a la corrosión del recubrimiento se deriva de una mayor densidad de defectos, en comparación con los recubrimientos originales.

Por el contrario, si como en el caso anterior, tras el decapado electroquímico y previo a la redeposición, se realiza un pulido de la superficie de acero, la curva de polarización de los recubrimientos -verde- es análogo a la de los recubrimientos originales- azul-. Exhiben un potencial de corrosión de -0,064V vs. SCE y una densidad de corriente de corrosión de $9 \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2$, valores similares a los descritos por los recubrimientos originales.

La respuesta descrita en la Figura 114a revela que todos los recubrimientos exhiben un



Impedancia a las 5h en inmersión

Impedancia a las 96h en inmersión

Figura 114. Diagramas de impedancia de Bode de los recubrimientos depositados mediante arco eléctrico

■ CrN original, ■ EQU-CrN, ■ EQU-CrN-PU

comportamiento capacitivo durante las primeras 5h de ensayo, caracterizado por la aparición de una constante de tiempo que describe un ángulo de fase cercano a 80° en el diagrama de Bode del ángulo, y una pendiente alrededor de -1 en la representación del módulo de impedancia. A bajas frecuencias comienzan a resolverse el segundo proceso de carácter difusivo descrito en estos recubrimientos con anterioridad.

Tras 96 horas de inmersión, Figura 114 b, el comportamiento de todos los recubrimientos es similar excepto en la muestra *EQU-CrN* que presenta dos constantes de tiempo, claramente diferenciadas. La primera, localizada a frecuencias medias del orden de 1Hz, cuyo valor de la capacidad es de $72\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$; y otra, a bajas frecuencias con un valor de ángulo de fase del orden de 45° y una capacidad de $163\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. En principio, la constante de tiempo situada a medias frecuencias se correspondería con la respuesta de la doble capa electroquímica. Su valor algo mayor al de una de doble capa, podría estar influenciado por el desarrollo del ataque corrosivo. De hecho, para dicho tiempo de inmersión en la superficie del CrN se observa la aparición de productos de corrosión cubriendo la mayor parte del área de recubrimiento de CrN -Figura 115b-. Y, la segunda constante de tiempo, se asocia a la existencia de un proceso de difusión, que indicaría que el transporte de especies oxidantes se encuentra dificultado por la presencia de esos óxidos.

Este comportamiento corrobora la menor calidad de las capas de CrN redepositadas- arco eléctrico- tras procesos de decapado electroquímico sin previo pulido.

En la Figura 115 se recogen las imágenes de los distintos recubrimientos tras 96h de inmersión. Se observa que los recubrimientos redepositados tras el decapado electroquímico, exhiben en su superficie productos de corrosión procedentes del acero a través de tres grandes picaduras principales. Por el contrario, en las muestras redepositadas tras el decapado electroquímico y consiguiente pulido, no se observan productos de corrosión y su superficie es análoga a la mostrada por los recubrimientos originales. Las manchas blancas que aparecen en su superficie son restos de sal del ensayo de inmersión.

Estos resultados corroboran el comportamiento descrito en apartados anteriores. El comportamiento de los sistemas redepositados no está determinado por el tipo de deposición PVD (haz de electrones, arco eléctrico, etc.), sino por la microestructura de los recubrimientos redepositados, la cual depende a su vez del estado superficial del sustrato.

Por tanto, la técnica de PVD permite la obtención de recubrimientos de excelente adherencia con el sustrato. Es precisamente ésta junto con su capacidad para reproducir la topografía superficial, la que provoca que cualquier pequeño defecto en la misma influya decisivamente en las propiedades finales del recubrimiento.

El decapado electroquímico es capaz, de detectar el momento final del decapado, pero el corto periodo de polarización que sufre el sustrato -extremadamente activo- modifica ligeramente su superficie.

Cuando se realiza la redeposición, el incipiente ataque promovido en el acero es suficiente como para disminuir la calidad de los recubrimientos redepositados respecto los recubrimientos originales. Sin embargo, mediante un sencillo pulido se eliminan las micropicaduras generadas en el sustrato, mejorando de forma notable la calidad de los recubrimientos redepositados, que alcanzan propiedades análogas a las de los recubrimientos originales.

Por tanto, la combinación del decapado electroquímico seguido de un pulido mecánico se perfila como un método de recuperación de las herramientas recubiertas con CrN independientemente de la técnica PVD utilizada para su deposición, ya que la realización de este proceso de decapado asegura la redeposición de las capas nitruradas con idénticas propiedades a las de los recubrimientos originales.

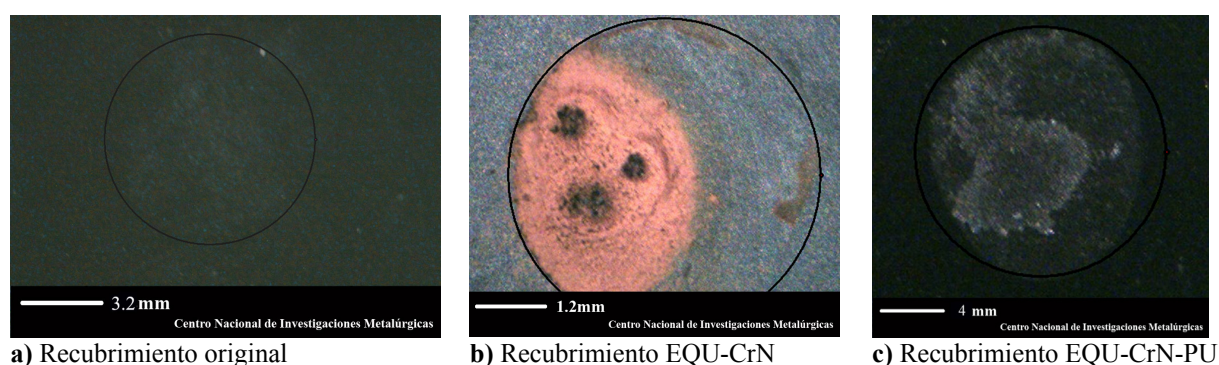


Figura 115. Imágenes ópticas de diferentes recubrimientos de CrN depositados mediante arco eléctrico tras inmersión en NaCl 0.03M, 96h.

CAPITULO V

**DESARROLLO DE UN SISTEMA DE DECAPADO ELECTROQUÍMICO A NIVEL
INDUSTRIAL: DEL LABORATORIO A LA PLANTA PILOTO**

El éxito del procedimiento de decapado electroquímico de recubrimientos de CrN reside, principalmente, en el alto grado de homogeneidad que mantienen los substratos tras el proceso, como resultado de su alta sensibilidad. Ello permite asegurar un mínimo grado de defectos, fácilmente rectificables mediante un pulido mecánico. Se obtienen así recubrimientos redepositados con propiedades análogas a las de los originalmente depositados en las herramientas.

Una vez desarrollado el método de decapado en el laboratorio, se hizo necesario su escalado a nivel industrial. El primer paso para la realización de un prototipo fue cambiar la celda de tres electrodos a una celda de dos electrodos comúnmente empleada en sistemas industriales. En este paso se debía asegurar la sensibilidad en el registro de potencial para permitir la detección del punto final del decapado. A continuación, se determinó el método de trabajo electroquímico más adecuado -galvanostático o potencioestático-, para su realización con fuentes de corriente en lugar de los potencioestatos empleados en el laboratorio. Finalmente, se estudió la viabilidad del método en herramientas, con en el prototipo industrial diseñado, así como su posible aplicación a otro tipo de recubrimientos de base cromo.

1. Diseño de la celda de dos electrodos.

La celda de tres electrodos utilizada en el laboratorio para la realización de los ensayos electroquímicos, consta de un electrodo de trabajo, un contraelectrodo y un electrodo de referencia. Cuando se aplica una polarización anódica entre el electrodo de referencia y el de trabajo, la corriente fluye desde él contraelectrodo hacia el electrodo de trabajo, de modo que el contraelectrodo actúa como cátodo, y el electrodo de trabajo como ánodo. La celda de tres electrodos, Sistema 1 de la Figura 116, debe su nombre a la incorporación de un electrodo auxiliar, también denominado electrodo de referencia o electrodo idealmente no polarizable, caracterizado por poseer un potencial que se mantiene invariable durante el ensayo. Así, las variaciones de potencial experimentadas por el sistema electroquímico se registran respecto éste electrodo de referencia. Debido a que el contraelectrodo participa activamente en el proceso electroquímico, en este caso concreto como cátodo, las reacciones que ocurren en él, i.e. evolución de hidrógeno, pueden originar variaciones en el potencial y falsear las medidas de voltaje adquiridas. La incorporación del electrodo de referencia en la celda, evita las posibles fluctuaciones del valor del potencial, ya que no participa directamente en el proceso electroquímico.

Aunque a nivel de laboratorio sea la celda de tres electrodos la más aceptada por la comunidad científica, debemos tener en cuenta que a nivel industrial, lo más sencillo y práctico es realizar las medidas en celdas de dos electrodos. Para desarrollar dicho sistema de celda industrial, primero se realizó el paso del sistema 1 al sistema 2 descrito en la Figura 116. Es decir, empleando un cátodo de platino que actúa como pseudo-referencia. El objetivo de dicho ensayo es comprobar si el contraelectrodo de Pt o pseudo-referencia, es capaz de registrar con la misma sensibilidad, las variaciones de potencial registradas frente a un electrodo de referencia.

Con este fin, se realiza un montaje como el que se muestra en la Figura 117, donde la celda electroquímica se conecta simultáneamente a dos potencióstatos. Uno de ellos -Potenciostato1- aplica la corriente, como en los ensayos galvanostáticos descritos en capítulos anteriores, mientras que el otro equipo -Potenciostato2- registra en continuo las fluctuaciones de potencial existentes entre ánodo y cátodo.

Las variaciones de potencial obtenidas de éste ensayo se recogen en la Figura 118. Para este ensayo, la densidad de corriente aplicada entre el cátodo y el ánodo fue de $0.5\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. En el potencióstato número 2, comienza el registro del potencial a circuito abierto del ánodo vs. cátodo durante 1800 segundos, período en el cual se recoge un valor de potencial de -0.070 V vs. Pt . Finalizado ese tiempo, se conecta el potencióstato número 1, dando comienzo el ensayo galvanostático. Así, se obtiene el registro del potencial mostrado en la Figura 118a, donde para dicha corriente el potencial es de 0.42V vs. SCE . En el potencióstato número 2, se observa un brusco aumento del potencial, que se sitúa en un valor de 1.725V vs. Pt - Figura 118c- debido a la corriente que circula ahora entre los electrodos.

Durante la realización del ensayo se puede comprobar que tanto el tiempo requerido para la eliminación del CrN, como la magnitud del salto de potencial asociado a la finalización del decapado -0.173V -, son iguales en ambos registros de voltaje. De modo que, se puede afirmar que la medida de potencial vs. Pt, presenta la misma sensibilidad y estabilidad que cuando se realizan los registros frente al electrodo de referencia de calomelanos.

Una vez comprobado que la curva de potencial y la sensibilidad de la celda de dos electrodos, son análogas al de la celda de tres electrodos, se procedió a sustituir el cátodo de platino, por un cátodo de acero inoxidable -Figura 116-, cuya estabilidad química lo convierte en un material

susceptible de ser empleado como cátodo. Los motivos que llevan a reemplazar el cátodo de platino, son esencialmente económicos, ya que a la hora de plantear el diseño de un equipo industrial, resulta más económico emplear un cátodo de acero inoxidable de gran tamaño que uno de platino.

Con la misma configuración descrita en la Figura 117, se realiza el ensayo, pero reemplazando en la celda electroquímica el contraelectrodo de platino por uno de acero inoxidable AISI 304. En este ensayo se emplea una probeta recubierta con nitruro de cromo depositado mediante la técnica de haz de electrones, método que, como se explicó en capítulos anteriores, genera variaciones composicionales que se manifiestan en los ensayos de decapado como continuas variaciones de

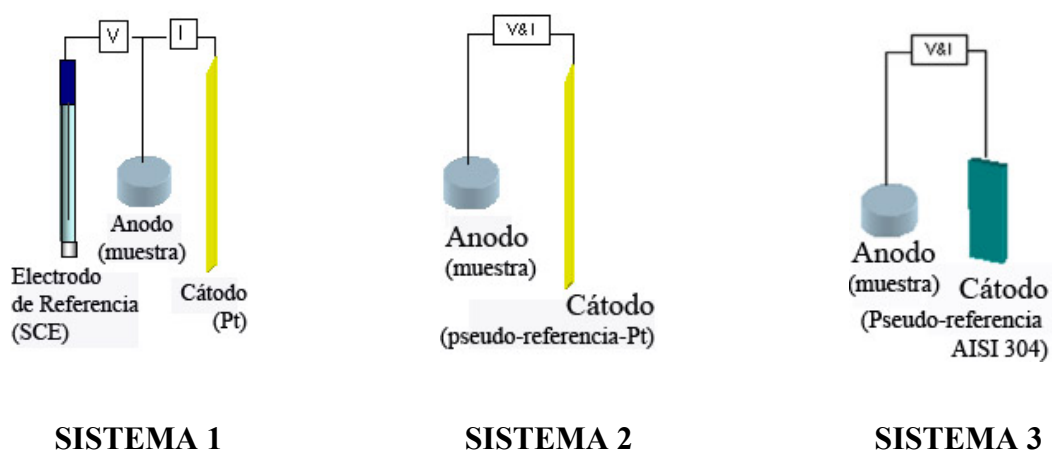


Figura 116. Diversos montajes de sistemas electroquímicos estudiados

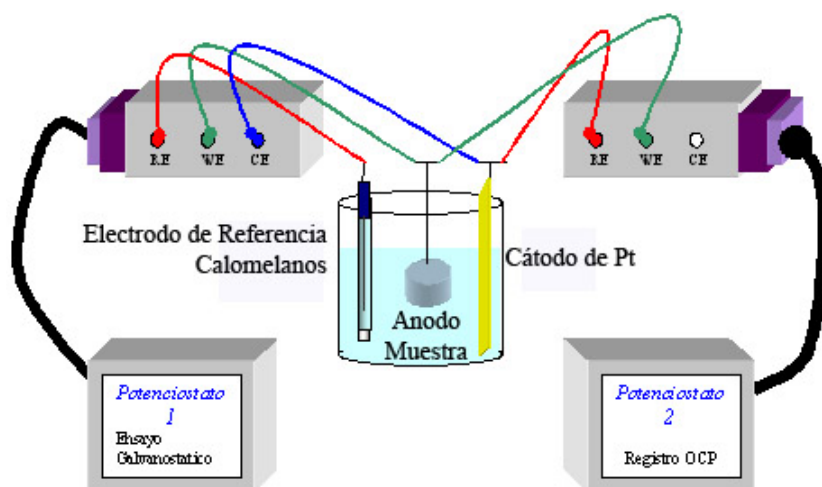
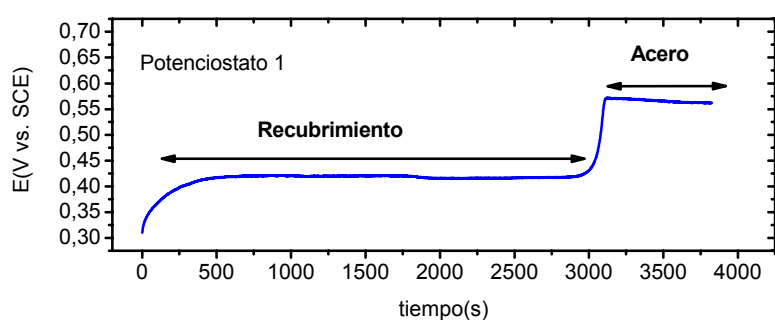


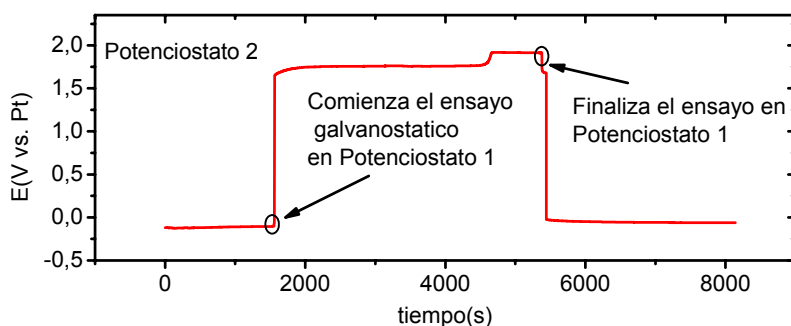
Figura 117. Dispositivo de comprobación de las variaciones de potencial registradas por una misma probeta ante dos electrodos de referencia diferentes.

voltaje -Figura 118-. Se puede comprobar en la Figura 119, que a pesar de que las oscilaciones de potencial son constantes debido al tipo de recubrimiento que estamos eliminando, la celda de dos electrodos con cátodo de acero inoxidable, es capaz de registrarlas con la misma resolución que en la celda de tres electrodos. El potencial medio de eliminación del recubrimiento frente a un electrodo de calomelanos es de 0.525V, mientras que frente al cátodo de acero inoxidable es de 1.750V. La subida descrita en el registro una vez finalizado el decapado y que constituye la señal que indica el final del ensayo, es de 0.163V.

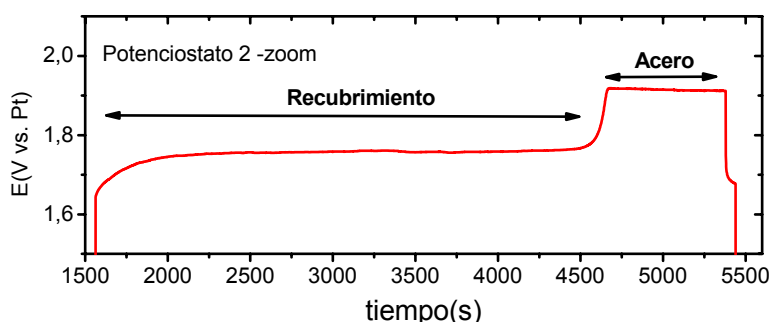
Por lo tanto, la celda de dos electrodos con cátodo AISI 304, constituye una buena elección para el diseño del prototipo industrial ya que permite resolver todas las fluctuaciones del potencial característico del proceso de decapado y de la naturaleza del recubrimiento que se ha eliminado.



a) Potenciostato 1



b) Potenciostato 2.



c) Detalle de la gráfica registrada en el Potenciostato 2

Figura 118. Registros de potencial en los dos potenciostatos de acuerdo con el esquema de montaje de la Figura 1, mientras se realiza el ensayo galvanostático en una probeta de CrN depositada mediante arco. Cátodo de Pt.

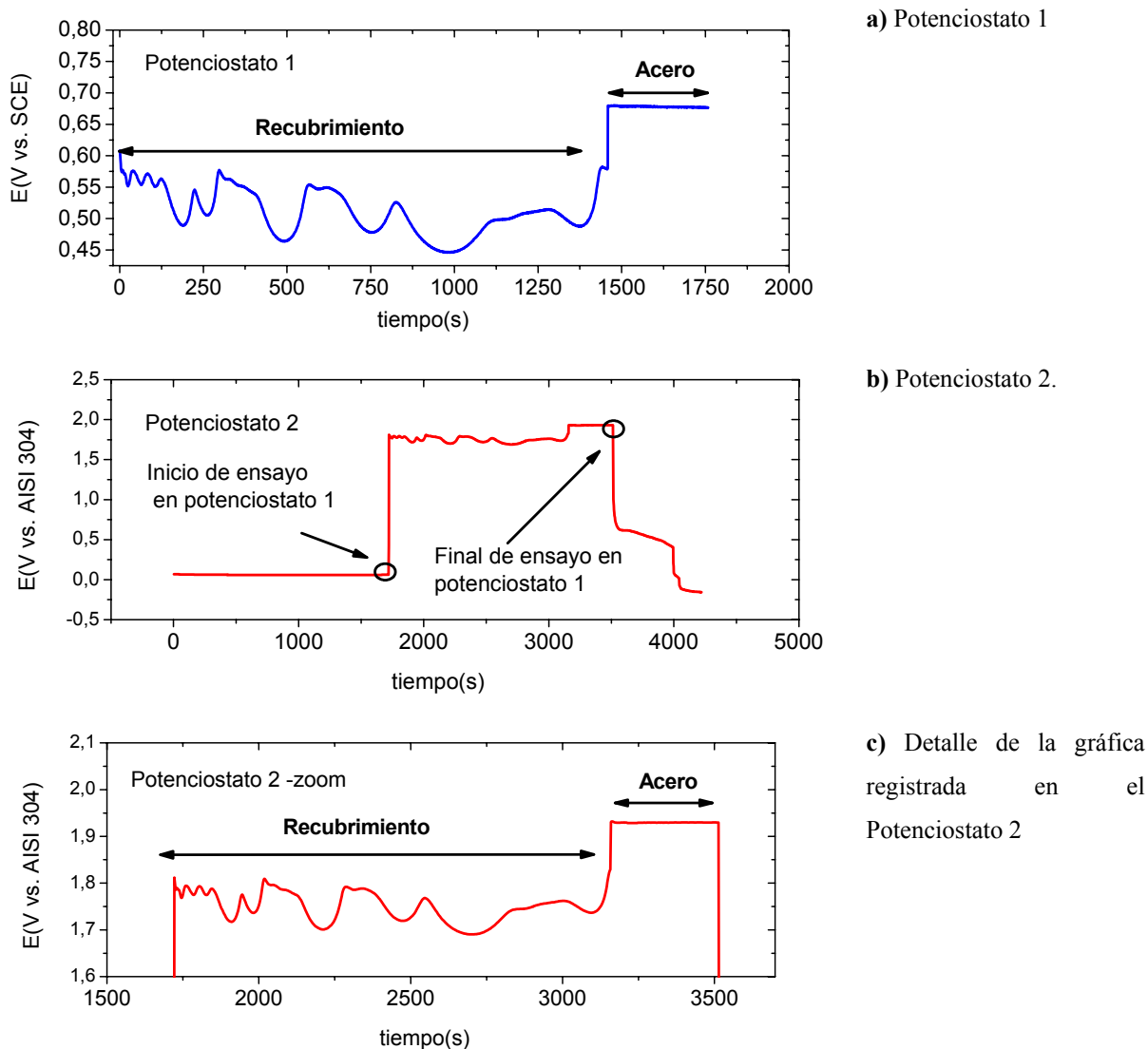


Figura 119. Registros de potencial en los dos potenciostatos de acuerdo con el esquema de montaje de la Figura 1, mientras se realiza el ensayo galvanostático en una probeta de CrN depositada mediante haz de electrones. Cátodo de acero inoxidable 304.

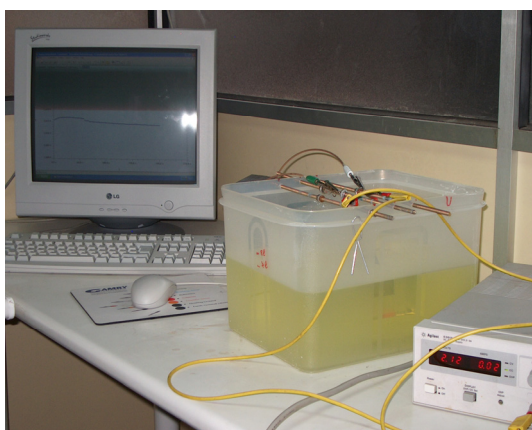
II. Decapado electroquímico en piezas reales.

Hasta ahora se han referido todos los ensayos a áreas pequeñas de muestras recubiertas con CrN. Sin embargo, en los sistemas reales se han de considerar también otros factores. En primer lugar, el tamaño de las piezas es considerablemente mayor a 0.28cm^2 . En segundo lugar, no toda la pieza presenta el mismo espesor de recubrimiento, ya que una herramienta puede presentar un espesor menor en algunas zonas, o incluso que existan zonas desnudas. Dichas variaciones de espesor se manifiestan tanto en las herramientas recién depositadas, por problemas en los procesos de deposición; o en las herramientas ya utilizadas, como consecuencia de procesos de desgaste.

En este sentido, podría ocurrir que la sensibilidad de los ensayos pudiera modificarse debido a que la variación de espesor de recubrimiento promueva cambios en el potencial, y no se registrase el punto final del ensayo.

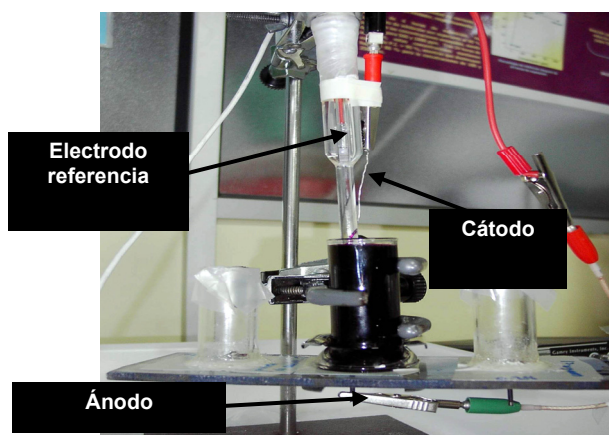
Para estudiar estos efectos, se realizó el estudio de decapado en dos tipos de probetas diferentes con la celda de dos electrodos. Primero, se estudió el decapado completo de los discos, que hasta ahora habían sido utilizados y que ofrecen una superficie total de $18,9 \text{ cm}^2$; y en segundo lugar, se realizó el decapado en barras recubiertas de 50cm de longitud y 8mm de \varnothing .

En la Figura 120 se muestra el dispositivo utilizado para el decapado de probetas completas en la celda de dos electrodos, y la comparación del montaje en celda de tres electrodos para áreas más pequeñas. La incorporación de la fuente de potencia se debe a las limitaciones propias del potencióstato, el cual en estos ensayos se emplea para el registro en continuo del potencial entre ánodo y cátodo.



a)Diseño del montaje experimental de la celda de dos electrodos para áreas mayores

b) (Inferior).Diseño de la celda de tres electrodos utilizada para áreas pequeñas



c) (Inferior).Detalle de la celda de dos electrodos para el decapado electroquímico de probetas completas.

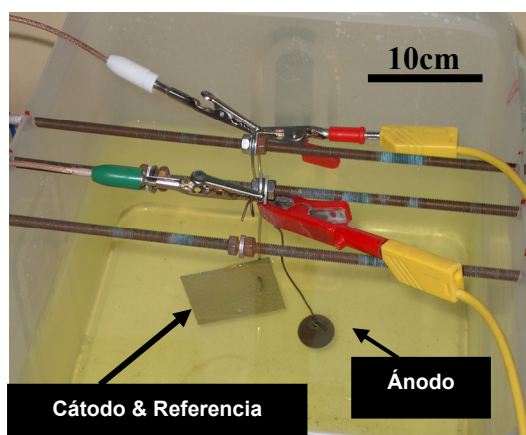


Figura 120. Diversas imágenes de los montajes experimentales efectuados

II.1. Decapado en discos

El decapado galvanostático de probetas cilíndricas se realizó en la celda de dos electrodos $-i$: $1.5\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ – que se muestra en la Figura 120. La curva de potencial frente al tiempo indica que la eliminación del recubrimiento ocurre durante los primeros 2700s -Figura 121-, donde el potencial registrado adquiere un valor medio de 1.88V vs. AISI304. Seguidamente, se describe una caída del potencial a valores de 1.85V vs. AISI, que se relaciona con la eliminación de la intercara de cromo. Y finalmente, la subida final del potencial hasta valores de 1.97 V vs. AISI refleja la aparición del sustrato como consecuencia del final del decapado.

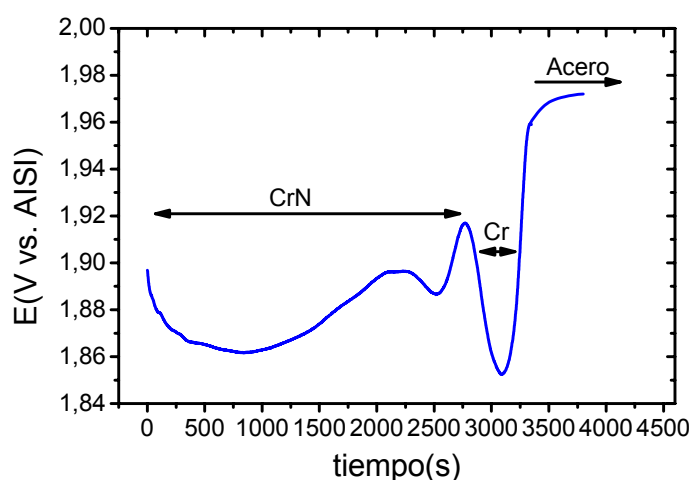


Figura 121. Registro de potencial al realizar el decapado galvanostático en los discos

La curva de decapado no presenta grandes diferencias con respecto a las obtenidas en los ensayos realizados en áreas más pequeñas, corroborando la sensibilidad de la técnica. En estas muestras se desconoce el grado de inhomogeneidad del recubrimiento en las distintas partes de la pieza, por lo que no es posible cuantificar el tiempo teórico de eliminación en función de la cantidad de recubrimiento y compararlo con el experimental.

Posteriormente, se procedió a realizar el ensayo de decapado en barras donde se conoce el espesor del recubrimiento en las distintas zonas de las mismas, y comprobar así, cuál es el efecto que tiene una elevada inhomogeneidad de recubrimiento en la respuesta de potencial registrada.

II.2. Decapado en barras

Estas barras se fabricaron a propósito mediante la tecnología de arco eléctrico, depositando CrN sin intercara de cromo con el fin de simular distintas situaciones reales. Antes del decapado

completo de las barras se seleccionaron pequeñas áreas a lo largo de la misma, para determinar, mediante el ensayo de decapado galvanostático y posterior aplicación de la ley de Faraday, cuales eran las variaciones de espesor del recubrimiento -Figura 122-. Se comprobó, que en los extremos el espesor de recubrimiento es aproximadamente de $0.3\mu\text{m}$, mientras que en el centro es $\sim 2\mu\text{m}$. Es decir existe una variación de espesor de $1.5\mu\text{m}$ entre el centro y los extremos. Esta configuración, simularía las condiciones reales en las que se puede encontrar una herramienta tras su vida en servicio, y por lo tanto el decapado completo de la barra sería indicativo del decapado de una herramienta y por tanto, de una situación más realista.

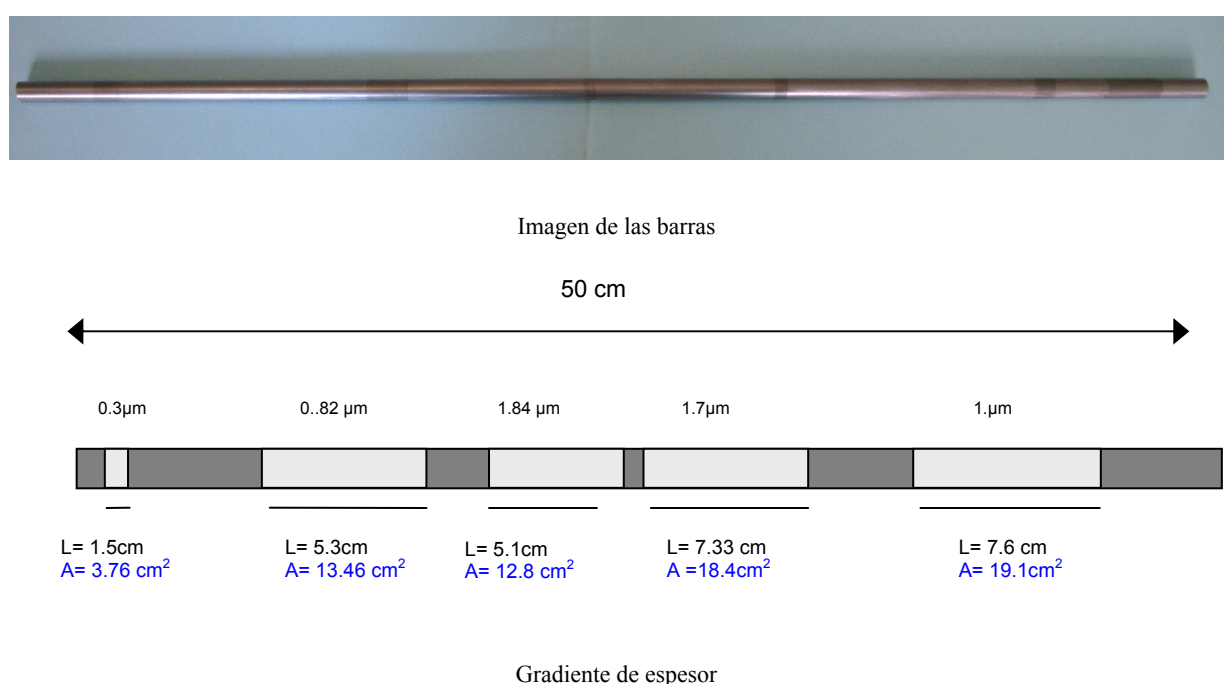


Figura 122. Barras con gradiente de espesores empleadas para los ensayos de decapado.

- Método galvanostático

La superficie total de recubrimiento a lo largo de la barra es de $125,6 \text{ cm}^2$, por lo que para su decapado en condiciones galvanostáticas se empleó una corriente de 188mA. El registro de potencial obtenido en este ensayo se muestra en la Figura 123a. Se observa que durante la eliminación del recubrimiento, el potencial aumenta progresivamente con el tiempo, desde su valor inicial, 1.805V vs. AISI. Esta continua subida se debe a la desaparición progresiva del recubrimiento de las zonas menor espesor. Como consecuencia, el sistema adquiere un potencial mixto, resultado del área desnuda y de la recubierta. Cuanto mayor es la cantidad de acero

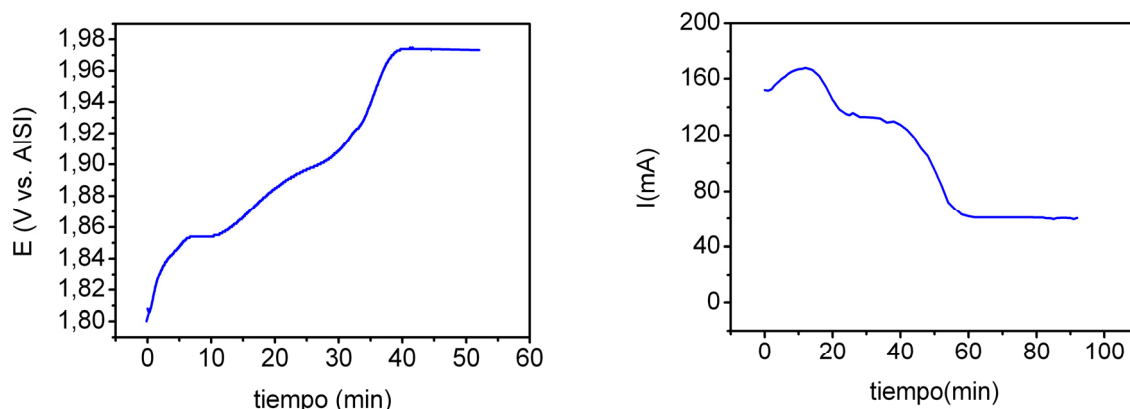
expuesto, mayor es el valor del potencial mixto, hasta que finalmente, eliminado todo el recubrimiento, el potencial alcanza un valor de 1.97V vs. AISI que se mantiene constante, señalando el final del decapado.

- Método potencioestático

En el método potencioestático se fija inicialmente el potencial al que tiene lugar la disolución del nitruro de cromo, 1.8V vs. AISI y se registran las variaciones de corriente asociadas al mismo - Figura 123b-. Se comprueba que la corriente inicial es 170mA y según avanza el decapado y quedan zonas de acero expuestas al medio, este valor disminuye, estableciéndose valores intermedios entre el asociado al recubrimiento y el del acero. El tiempo necesario para completar el decapado es superior al empleado en el caso galvanostático debido a la directa relación entre corriente y velocidad del proceso.

Por lo tanto, la sensibilidad de los métodos electroquímicos para registrar las variaciones de potencial no se ve afectada por el gradiente de espesor de recubrimiento que contenga la herramienta. En el ensayo galvanostático, a medida que quedan expuestas más zonas de acero, el potencial que se registra es superior al del recubrimiento de CrN, hasta que al final del decapado se alcanza el potencial correspondiente al sustrato base. Por el contrario, en el ensayo potencioestático se registra una caída de corriente según el recubrimiento se va eliminando, hasta que alcanza un valor mínimo que corresponde con el fin del ensayo.

La estabilidad y sensibilidad del ensayo, constituyen dos efectos de innegable importancia puesto que en las herramientas a decapar, se desconoce a priori el espesor del recubrimiento y por tanto,



a) Ensayo galvanostático

b) Ensayo potencioestático

Figura 123. Ensayos de decapado electroquímico en barras recubiertas de CrN

es imposible estimar el tiempo requerido para su eliminación. Esto, supone una ventaja añadida frente al decapado químico, el cual establece el tiempo de decapado en función del espesor dado de recubrimiento, lo cual conlleva grandes riesgos de ataque en los sustratos por sobreexposición a los agentes oxidantes o de decapados incompletos por falta de tiempo.

III. Elección del tipo de ensayo electroquímico para el decapado industrial.

Por lo tanto se dispone de dos métodos de decapado electroquímico: método galvanostático y método potencioestático, igualmente efectivos. La elección de uno u otro a la hora de diseñar el equipo final queda a criterio del usuario, ya que ambos han demostrado ser sensibles para detectar el punto final del decapado.

En principio, en el método potencioestático, al fijar el potencial de ensayo se asegura que las reacciones electroquímicas que ocurren en la probeta son siempre las mismas- ya que el desarrollo de cualquier proceso redox se caracteriza por ocurrir a un potencial dado-. La única variación posible del sistema es una aceleración o retardo en el desarrollo de las mismas que viene marcada por la corriente. Por esta razón, este método suele ser el preferido por la industria cuando se trata de electrodepositar metales.

Sin embargo, en el decapado este método presenta algunas desventajas. Si se mantiene fijo el potencial, la corriente (curva I vs. t) que se registrará en cada ensayo será distinta, puesto que las herramientas no presentan la misma superficie o área. Esto añade una cierta incertidumbre si se pretende registrar el final del decapado puesto que se desconoce la corriente asociada a la parada; no pudiéndose diseñar un sistema de interrupción automática al finalizar el ensayo. Al contrario cuando se trabaja en modo galvanostático los registros E vs. t serán siempre iguales, ya que son independientes de la superficie total a decapar y por lo tanto del número de piezas que se decapen. Ello permite el establecimiento de un dispositivo automático de parada, cuando el potencial registrado sea el característico del sustrato.

Por tanto, desde el punto de vista de su implantación industrial, el proceso de decapado más adecuado es el modo galvanostático frente al potencioestático.

IV. Resultados del proceso de decapado en un prototipo industrial

La realización de los ensayos en una celda de dos electrodos en el laboratorio, permitió el desarrollo de un dispositivo de mayor tamaño de tipo industrial. El prototipo diseñado es el que aparece en la Figura 124, consta de una cuba de acero inoxidable con capacidad de 25 litros rodeada de un sistema de refrigeración; una parte eléctrica, compuesta por una fuente de alimentación capaz de generar una señal de voltaje o intensidad en la celda y, dos paneles de control cuya función es registrar el potencial y la corriente que circula por la misma. Dispone de un controlador de temperatura del baño y un sistema de agitación del electrolito, así como un orificio de salida del mismo para realizar cómodamente la limpieza de la cuba. Al sistema eléctrico se acopló un registrador analógico de 20 bits -PICOLOGGER©- que permite registrar y enviar los datos de potencial a un ordenador.

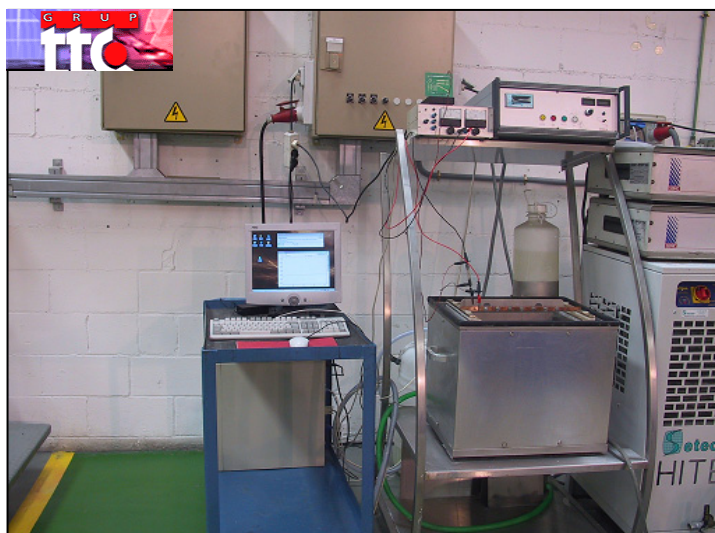
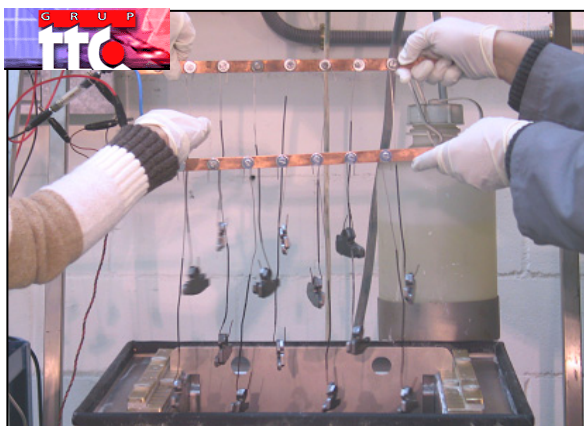
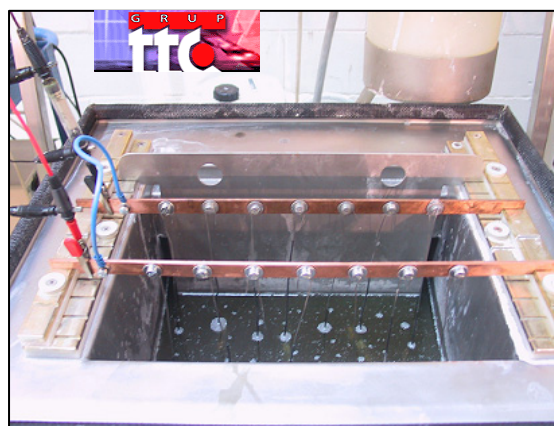


Figura 124. Imagen del dispositivo industrial para el decapado electroquímico de herramientas

Las piezas se cuelgan en hilos de wolframio, los cuales se conectan a una varilla de cobre. Para hacer la conexión entre el hilo y la pieza se aprovechan los mismos orificios que en el reactor de PVD mantienen conectada la pieza al ánodo -Figura 125-. En cada varilla se pueden colocar hasta 7 piezas. Si se desea aumentar el número de piezas a decapar se añadirían varillas adicionales conectadas entre sí. Los cátodos son placas de acero inoxidable.



Disposición de las herramientas.



Apariencia de la cuba durante el ensayo

Figura 125. Detalle del prototipo industrial

El método de decapado escogido es el galvanostático, por lo motivos anteriormente expuestos. Uno de los problemas surgidos durante las primeras pruebas fue la determinación de la corriente necesaria para el decapado de las piezas -Figura 126-. La densidad de corriente requerida es conocida, $0,5\text{mA}\cdot\text{cm}^2$ para piezas depositadas por arco eléctrico, pero se desconocía el área total de las herramientas que determinaría la intensidad a utilizar. Puesto que no resulta práctico medir el área de todas las piezas que se van a tratar, se decidió comenzar, durante los primeros minutos trabajando en modo potencioestático, para luego, pasar a modo galvanostático. Como el voltaje adquirido por el recubrimiento para una densidad de corriente aplicada de $0,5\text{mA}\cdot\text{cm}^2$, es de $1,8\text{V}$, y dicho voltaje es independiente del área; se prefija este valor durante los primeros instantes y así, el sistema informa acerca de la intensidad que circula entre ánodo y cátodo. En ese instante se fija la corriente y se pasa a trabajar modo galvanostático para registrar las variaciones de potencial, que llevarán a los clásicos registros E vs. t que nos permiten detectar el punto final del decapado.

Los resultados obtenidos han sido altamente satisfactorios ya que en ningún momento se pierde la sensibilidad del método, permitiendo realizar a un decapado completo de las piezas sin provocar daños en el acero.



Figura 126. Tipo de herramientas utilizadas en los ensayos de decapado industrial

Esta eliminación del recubrimiento de CrN se comprobó mediante la inmersión de las piezas en una solución de CuSO_4 . Este reactivo se emplea en la industria del PVD para detectar fallos en el proceso de recubrimiento. El CuSO_4 tiene la peculiaridad de depositarse únicamente en el acero(Fe) revelando zonas sin recubrir en tono rojo. De esta forma, se ha constatado sin necesidad de recurrir a microscopías que la eliminación del recubrimiento en las piezas de procedencia industrial era completa, tal y como señalaban las curvas de stripping, e independientemente de la complejidad de su geometría. Es decir, aún en las zonas de difícil acceso, resquicios y/o en las bordes más agudos, se consigue la eliminación total del recubrimiento.

V. Resultados del proceso de decapado con otros recubrimientos

Una vez desarrollado el equipo industrial, se introdujeron, probetas depositadas con otra clase de recubrimientos. Un primer grupo de muestras experimentales estaban recubiertas con CrAlN en distintas proporciones Cr:Al, 30:70, 50:50 y 70:30, y el segundo grupo estaban recubiertas con CrN pero con una intercara de Ti entre el recubrimiento y el sustrato.

Los resultados recogidos en la Figura 127, corresponden al decapado de las probetas recubiertas con CrAlN. Inicialmente se comprueba que la eliminación de esta clase de recubrimientos es viable el método galvanostático desarrollado para el recubrimiento de CrN. Y aunque sería necesario un estudio más detallado en el laboratorio, para analizar las curvas y relacionarlas con las características del recubrimiento, los resultados iniciales reflejan que el tiempo requerido para su decapado es menor al de los recubrimientos de CrN.

Respecto al segundo recubrimiento, CrN con intercara de titanio, se observó que las curvas de potencial vs. tiempo eran análogas a la descritas para aquellos sistemas recubiertos con CrN sin intercara de cromo, describiendo una subida de potencial al final del decapado del CrN hasta valores de 1.98 V vs. AISI. Al final las muestras mostraban el aspecto dorado correspondiente al nitrato de titanio que queda expuesto -Figura 128-. Los análisis realizados mediante GDL confirmaron la completa eliminación del recubrimiento de CrN, pero la permanencia de la intercara de titanio.

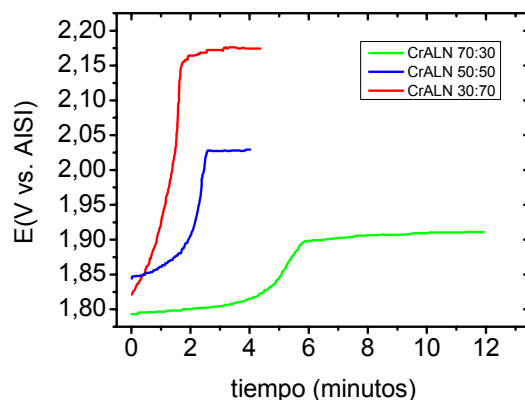


Figura 127. Curvas de decaimiento de recubrimientos de CrAlN

Este TiN es pasivo en medios básicos, y al contrario del CrN no se disuelve. El motivo por el cual las gráficas de decaimiento son iguales a las obtenidas para el CrN sin intercara, se debe a que en ambos casos la reacción que ocurre, bien sobre el acero, bien sobre el titanio, es la evolución de oxígeno y por lo tanto el potencial final es el mismo.

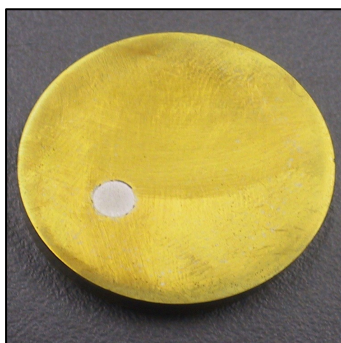


Figura 128. Detalle de la probeta recubierta con CrN e intercara de titanio, una vez finalizado el procedimiento de decaimiento

CAPITULO VI

**ELIMINACIÓN DE RESIDUOS: DESARROLLO DE UN PROCESO DE
TRATAMIENTO DE LOS BAÑOS DE DECAPADO**

Como resultado del decapado electroquímico se generan soluciones alcalinas que poseen un color amarillento característico de las soluciones que contienen cromatos. A lo largo de los capítulos anteriores se ha constatado cualitativamente la presencia de estas especies en las soluciones. En el presente capítulo se determina cuantitativamente su contenido y estado de especiación.

La existencia de estas especies obliga al tratamiento de las soluciones, ya que la legislación actual, permite el vertido de soluciones con contenidos de cromato de 0.2ppm, sin exceder una concentración total de cromo de 2ppm. En el presente capítulo se presenta un método eficaz y relativamente sencillo de eliminar no sólo el carácter oxidante de las soluciones generadas sino también, para reducir la concentración de cromo total por debajo de 0.5ppb.

I. Determinación de la concentración y grado de oxidación de las especies de cromo en las soluciones residuales.

En capítulos anteriores se ha estudiado el proceso de decapado de los recubrimientos de CrN mediante la utilización diversas técnicas como voltametría, ensayos galvanostáticos, potencioestáticos y espectroscopía fotoelectrónica.

Los análisis voltamétricos revelaron que la oxidación del CrN en pH:14, tiene lugar a partir de +0.2V vs. SCE, aunque la polarización anódica requerida para proceder a su decapado de forma eficiente es de $\sim +0.5V$ vs. SCE. A este potencial y pH, la disolución pasa por la formación de especies de cromo hexavalente tal y cómo se describe en el diagrama de Pourbaix del cromo. Esta hipótesis se corrobora cuando se aplica la ley de Faraday en los ensayos galvanostáticos, ya que sólo proporciona una concordancia entre datos experimentales y teóricos si la reacción de oxidación del CrN supone un intercambio de 6 electrones.

Los análisis realizados por XPS no revelaron la presencia de especies de Cr(VI) en la superficie del recubrimiento debido, probablemente, a su alta solubilidad en medio básico y elevado coeficiente de difusión.

Los resultados obtenidos de los distintos ensayos realizados constataron la presencia de Cr(VI) en las soluciones residuales, pero no su contenido ni su estado de especiación. Éste resulta determinante a la hora de desarrollar un protocolo de tratamiento de las soluciones de decapado. Por tanto para su determinación se utilizó la técnica de Espectrofotometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-MS), para determinar la cantidad total de cromo presente

en las soluciones; y la técnica de cromatografía iónica para determinar la cantidad de cromo (VI) total.

Las soluciones residuales analizadas eran las resultantes de procesos de decapado de 15 discos de acero de herramientas recubiertos con capas de CrN de 1.5 μ m de espesor. Se trata, por tanto, de un total de 9 litros de solución alcalina de hidróxido sódico de pH =14.

El análisis ICP-MS reveló que la solución de NaOH después del decapado de los 15 discos, a partir de ahora denominada *solución A*, contiene una concentración de Cr de $18,4 \pm 0.045$ ppm. Mientras que los realizados por cromatografía iónica revelaron una concentración de ión cromato de 42.33ppm –equivalente en [Cr] a 18.65ppm-.

Considerando que la solución original, es el resultado del tratamiento de 15 discos con un espesor medio de recubrimiento de 1.5 μ m. El volumen total de CrN eliminado es del orden de 0.034 cm³. Si la densidad teórica del recubrimiento de CrN es de 5.9 g/cm³, cabría esperar una cantidad de cromo en el baño entorno a ~0.20 g, que en 9 litros de solución, supone una concentración teórica de ~22.2ppm. Sin embargo, los resultados experimentales indicaron que el baño contenía una cantidad de cromo total de 18,4ppm, algo inferior a la teórica. Esta pequeña discrepancia puede deberse a la diferencia entre los valores teóricos y experimentales de densidad de los recubrimientos, ya que $\delta_{teorica} > \delta_{experimental}$.

Por otra parte, se determinó, que la concentración de cromo (VI) era de 18.65ppm, lo cual indicaba que todo el cromo presente en la solución de decapado se hallaba en forma de cromo (VI)- *cuya concentración es 18,4ppm-*, tal y como, se preveía en los ensayos electroquímicos.

Paralelamente se determinó mediante ICP-MS la concentración de hierro presente en la solución, con el fin de determinar la cantidad de sustrato disuelto una vez finalizado el proceso de eliminación de recubrimiento. Los resultados indicaron que la concentración de hierro presente en la muestra final se encuentra por debajo del límite de detección del equipo. Este hecho ratifica que el proceso de decapado electroquímico es capaz de eliminar selectivamente el recubrimiento sin atacar el acero base de forma apreciable.

II. Diseño de un procedimiento de reciclado.

Una vez confirmada la presencia de especies de cromo hexavalente era necesario establecer un sistema de tratamiento de dichas soluciones, debido a su naturaleza tóxica y cancerígena²⁴¹.

II.1. Estado del arte de la legislación en materia de vertidos al medio acuático.

Debido a la naturaleza tóxica y cancerígena de las especies de cromo hexavalente, existe toda una serie de normativas, directrices y guías de buena práctica, para prevenir la contaminación acuática por este tipo de especies químicas -y otras de naturaleza análoga-. Las competencias legislativas y los valores de concentración de cromo permitidos para los vertidos industriales al medio acuático, son muy diferentes dependiendo del país y del tipo de medio acuoso del que se trate. Por ello y para situar el tema dentro de nuestro ámbito, nos referiremos principalmente a las normas y exigencias impuestas por la Unión Europea.

La Directiva 76/464/CEE, de 4 de Mayo de 1976, impone a los Estados miembros de la Unión Europea la obligación de adoptar medidas para evitar la contaminación por vertidos de las sustancias peligrosas incluidas en su Lista I, y reducir la producida por los vertidos que contengan aquellas que figuran en su Lista II (Tabla 18).

La citada norma exige que los vertidos que puedan contener cualquiera de las sustancias incluidas en estas listas se sometan a una autorización administrativa. Así mismo, establece que para los vertidos de las sustancias recogidas en la Lista I, se deberán fijar normas de emisión, que no podrán sobrepasar los límites establecidos para cada una de dichas sustancias. En relación con las sustancias incluidas en el Lista II, los estados miembros quedan obligados a establecer programas de reducción de contaminación -que habrán de incluir unos objetivos de calidad del medio receptor- y que se establecerán respetando las directivas del Consejo. Además, quedan obligados a decretar las normas de emisión de estas sustancias en función de dichos objetivos de calidad.

Por lo tanto, dado que el cromo es una especie catalogada en la Lista II, está sujeto a la legislación nacional vigente⁽²⁴²⁻²⁶⁷⁾ para los vertidos de agua residuales de sustancias catalogadas en dicho grupo y, cuyas concentraciones máximas de emisión están recogidas en la Tabla 19.

| LISTA I | LISTA II |
|--|--|
| Compuestos organohalogenados y sustancias que pueden dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático, | Sustancias que forman parte de las categorías y grupos de sustancias enumerados en la lista I para las que no se han determinado los valores límite previstos |
| Compuestos organofosfóricos, | Los metaloides y los metales siguientes y sus compuestos: -zinc, cobre, níquel, cromo, plomo, selenio, arsénico, antimonio, molibdeno, titanio, estaño, bario, berilio, boro, uranio, vanadio, cobalto, talio, telurio, plata |
| Compuestos organoestánicos, | Biocidas y sus derivados que no figuren en la lista I |
| Sustancias en las que esté demostrado su poder cancerígeno en el medio acuático o transmitido por medio de éste | Sustancias que tengan efectos perjudiciales para el sabor y/o el olor de los productos de consumo humano obtenidos del medio acuático, así como los compuestos que puedan dar origen a sustancias de esta clase en las aguas. |
| Mercurio y compuestos de mercurio | Compuestos organosilícicos tóxicos o persistentes y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase en las aguas, excluidos los biológicamente inofensivos o que dentro del agua se transforman rápidamente en sustancias inofensivas. |
| Cadmio y compuestos de cadmio | Compuestos inorgánicos de fósforo y fósforo elemental. |
| Aceites minerales persistentes e hidrocarburos de origen petrolífero persistentes | Aceites minerales no persistentes e hidrocarburos de origen petrolífero no persistentes. |
| Materias sintéticas persistentes que puedan flotar, permanecer en suspensión o hundirse y causar perjuicio a cualquier utilización de las aguas. | Cianuros, fluoruros. |
| | Sustancias que influyan desfavorablemente en el balance de oxígeno, en particular las siguientes: amoníaco, nitritos. |

Tabla 18. Lista de sustancias establecidas en el Anexo I de la Directiva Europea 76/464/CEE.

| Área de Regulación | Cr total (ppm) | Cr(III) (ppm) | Cr(VI) (ppm) |
|---|----------------|---------------|--------------|
| Francia (vertidos industriales) | 0.5 | | 0.1 |
| Alemania (vertidos industriales) | 1-0.5 | | 0.05-0.1 |
| España (vertidos al dominio público hidráulico) | 0.05/anual | | 0.005/anual |
| España (vertidos al sistema público de alcantarillado) | | | |
| C.A. Cataluña | 10 ó 5 | | 1 ó 0.5 |
| C.A. Madrid | 3 | | 1 |
| C.A. Murcia | 3 | | 1 |
| C.A. Navarra | | 2 | 0.2 |
| C.A. Asturias | 5 | | 1 |
| Valencia | 2 | | 0.5 |
| Granada | 1 | | 0.5 |
| Ceuta | | 2 | 0.3 |
| Tarragona | 5 | | 0.5 |

Tabla 19. Relación de concentraciones de cromo permitidas como vertido en aguas residuales previa solicitud de permiso.

Dadas las diferentes concentraciones de cromo permitidas en los distintos países de la Unión Europea y en las comunidades autónomas, se decidió usar el criterio más restrictivo de las principales ciudades españolas para el vertido de aguas residuales, al sistema de alcantarillado y que corresponde a Navarra, fijando la concentración límite de Cr(VI) en 0.2ppm y de 2ppm de cromo total.

II.2. Tratamiento de soluciones.

El tratamiento de las soluciones de decapado desarrollado, es de tipo químico y está basado en la reducción del carácter oxidante del ión cromato por acidificación de la solución con HCl. El uso de este ácido frente a otros como el H_2SO_4 o HNO_3 , se debe a su carácter no oxidante evitando así su intervención en la química redox del cromato durante la acidificación de la solución. Una vez acidificada la solución, se añade viruta de hierro y se neutraliza para promover la precipitación de cromo. A continuación se filtra, siendo este líquido resultante lo que constituirá el vertido líquido final. En la Figura 129 se recoge un esquema de las soluciones obtenidas en las distintas etapas del tratamiento y que fueron analizadas.

En un volumen de 500ml de solución A, se incorporan 52ml de HCl (cc.) tal que el valor final del pH es de 1.13 (*solución A.4*). Los análisis de ICP-MS de esta solución revelaron una concentración de cromo total de $18.3 \pm 0.052\text{ppm}$, igual a la de la solución de partida. Por el contrario, los análisis realizados por cromatografía indicaron la desaparición de las especies de cromato, demostrando que la simple acidificación del medio conlleva un cambio en el estado de oxidación de las especies, de cromo (VI) a cromo (III).

A continuación se trató de determinar a qué valor de pH ocurre este cambio del estado de oxidación. Para ello se procedió a añadir poco a poco, pequeñas cantidades de HCl cc. sobre la muestra original (*solución A*), y así realizar un barrido de pH. Conviene resaltar que de todo el muestreo, sólo se determinó la concentración de cromo (VI) y cromo total en las soluciones de pH 7, 6.4 y 5.5, denominadas *solución A.1*, *solución A.2* y *solución A.3*, respectivamente. La determinación de la concentración de ión cromato en estas soluciones, reveló que el cambio de especiación se produce de manera brusca en un intervalo de pH comprendido entre 7 y 6.4. En dicho intervalo prácticamente desaparece el 80% de la concentración inicial del ión cromato.

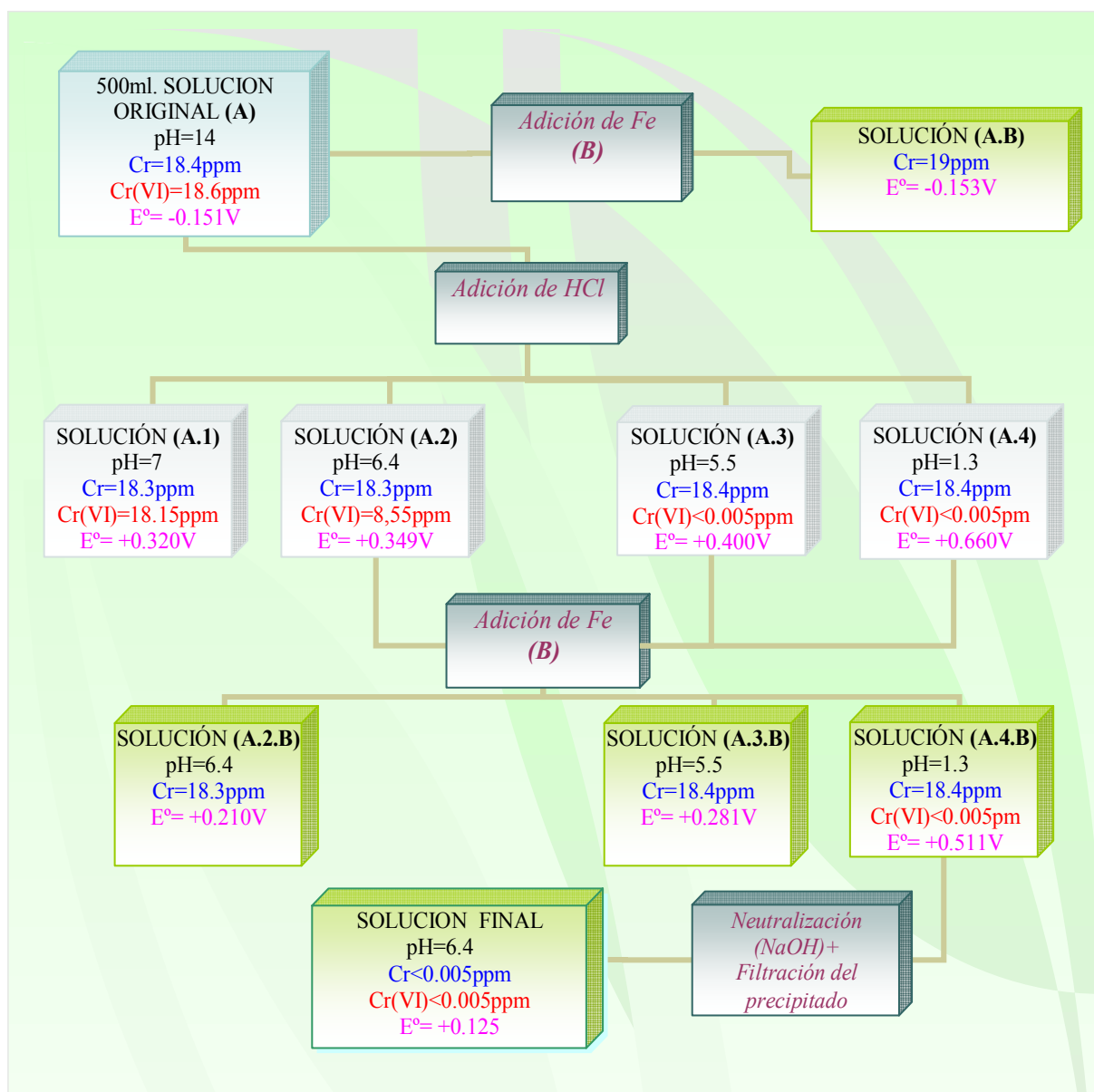


Figura 129. Esquema del tratamiento realizado y de las soluciones analizadas

siguientes reacciones:

sitúa al sistema dentro del rango de predominancia de la especie de cromo trivalente. Sin embargo, debemos de tener en cuenta que los diagramas de Pourbaix representan la situación termodinámica del sistema, enmascarándola dentro de unos límites que pueden verse modificados por las condiciones del propio medio -agentes complejantes, quelantes, presencia de otras especies, catalizadores....-²⁶⁹.

En este sentido, era necesario comprobar experimentalmente cual era la concentración de la especie de cromo presente, así como, su especiación en los diferentes valores de pH. De este modo se podría corroborar el rango teórico de predominancia establecido por el diagrama de Pourbaix. Los resultados de los ensayos -Figura 129-, confirmaron que la transformación comienza a hacerse efectiva para valores de pH entorno a 7, encontrándose que para valores de pH=6.4 la cantidad de cromato en el medio ha descendido hasta valores de 8.55ppm, y para pH=5.5 ya no se detectan especies cromato en la solución.

Obviamente, los resultados obtenidos mediante espectroscopía de masas confirman que la cantidad total de cromo presente en la solución es la misma que en la muestra original. Por ello, una vez conseguida la transformación de especies de cromo (VI) a especies de cromo(III) en el baño, era necesario establecer una forma de eliminar dicho cromo (III) de la solución para que el vertido final cumpliera con los límites vigentes de concentración de cromo total permitidos en aguas residuales.

En principio, cabría pensar que estas especies, al encontrarse en medios relativamente neutros tenderían a formar el correspondiente hidróxido de cromo que precipitaría. De acuerdo con los cálculos de solubilidad realizados, la concentración de cromo que existe en la solución a un pH de 5.5, sería suficiente, en principio, para que todo el cromo se encontrara en forma precipitada, ya que la constante de solubilidad es menor al producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, descrita en la ecuación de equilibrio: $K_s < [Cr^{3+}] \cdot [OH^-]^3$.

$$\begin{array}{l} \text{pH}=5.5 \quad \text{pKs (Cr(OH)}_3) = 30.2; K_s = [Cr^{3+}] \cdot [OH^-]^3, \\ \quad \quad \quad K_s = 3.53 \cdot 10^{-4} \cdot (10^{-8.5})^3 \rightarrow 10^{-30.2} < 1.189 \cdot 10^{-29} \end{array}$$

Y por tanto, las especies de cromo trivalente provenientes de la reducción de cromo (VI), en medio neutro, formarían el correspondiente hidróxido de cromo. Sin embargo, en la solución no se observa de forma visible precipitado alguno e incluso, después de su filtrado, la concentración

de cromo total analizada se mantiene invariable -*solución A3*-. Este resultado explicaría por qué, aunque la teoría predice que el ión debería estar precipitado cuando $K_s < [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$, la diferencia entre el valor de K_s y el producto $[\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$ es relativamente pequeña $10^{-30.2} < 1.189 \cdot 10^{-29}$, de modo que $K_s \approx [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$. En esta situación, la teoría de la solubilidad predice una sobresaturación de la solución de modo que existe un equilibrio disolución-saturación en el valor de pH estudiado.

Por otra parte, para reducir la solubilidad de algunos precipitados o para precipitar cuantitativamente un ión se suele utilizar la teoría del ión común²⁰⁹, que predice que al aumentar la concentración de unos de los iones que forman el precipitado, la concentración del otro debe disminuir para que K_{ps} se mantenga constante. Así, la simple adición de iones hidróxido a la solución de pH=5.5, hasta pH=8.45 (valor de mínima solubilidad), aumentaría el valor de $[\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$ hasta $1.15 \cdot 10^{-20}$, de modo que la precipitación del hidróxido se favorecería ya que este producto es mucho mayor a la K_s del sistema $10^{-30.2}$ -. Sin embargo, experimentalmente se comprobó que la solución tampoco experimentaba ningún cambio. El potencial se mantenía en los mismos valores y no se observaba ninguna clase de precipitado en el vaso.

Por ello, para poder explicar este fenómeno se planteó la hipótesis de retorno a especies de cromo (VI). Obviamente, el carácter oxidante de la solución original se ha reducido mediante su acidificación. Este cambio ocurre de modo efectivo a pH<5.5; por lo que si tomamos la solución de pH =5.5 y alcalinizamos de nuevo, la solución irá por la misma línea E/pH y retornará a la solución que contiene especies de Cr(VI). Por lo tanto, necesitaríamos añadir a la solución de pH=5.5 -*solución A3*-, algún aditivo que disminuya el potencial de la misma, de modo que, cuando retornemos la solución donde el pH favorece la máxima precipitación de especies de cromo III, -pH= 8.45-, no exista un cambio en la especiación del cromo hacia Cr(VI).

La eliminación del cromo se consigue por la adición de Fe, gracias a su carácter reductor que disminuye el potencial de la solución. Además, dado el carácter gelatinoso de los precipitados de hierro se promueve la precipitación²⁷⁰ del Cr(III), por quedar atrapado éste entre la gran superficie específica del precipitado de hierro. Este mismo efecto se ha descrito en otros metales pesados²⁷¹⁻²⁷².

La incorporación de viruta de hierro en la *solución A.3* -donde $[\text{Cr}_{\text{total}}] = [\text{Cr(III)}]$ -, no produce ninguna reacción visible. Este mismo hecho se comprueba en las *soluciones A* y *A.2*. Por el

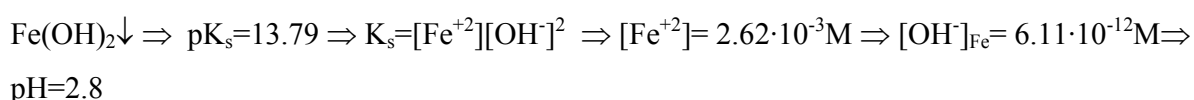
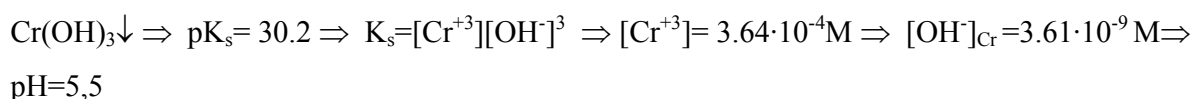
contrario, esta misma adición de 1g de Fe, a la *solución A.4.* de pH ácido, produce un calentamiento y un continuo desprendimiento de gas como resultado de la disolución del hierro, observándose un cambio de color en la solución, la cual se vuelve incolora.

A continuación, tras 10 minutos de reacción se retira mediante filtración, el Fe en exceso que no ha reaccionado.

En todas las soluciones en las que se ensayó el efecto de la incorporación de viruta de hierro-*solución AB, A.2.B, A.3.B y A.4.B-*, la concentración de cromo total permanecía invariante. Sólo ha existido disolución de la viruta de hierro en la solución de pH ácido -*solución A4B-*, concretamente 73mg. De modo que el deseado efecto de precipitación de los hidróxidos de Fe en pH ligeramente alcalinos, y mantenimiento del carácter reductor de la solución final, sólo es esperable a partir de la solución A4B, que es donde se ha disuelto la viruta de Fe.

Finalmente, se comprueba que la adición de hierro sí tiene los efectos deseados, mediante la alcalinización de la *solución A.4.B*, por la adición de hidróxido sódico hasta un pH de 8.45.

Considerando los respectivos pKs del hidróxido de hierro y del hidróxido de cromo, se comprueba que la precipitación del hierro tiene lugar de manera preferente sobre la del cromo durante el proceso de alcalinización, ya que la cantidad de OH⁻ necesario para que comience la precipitación es menor.



En estas condiciones tiene lugar la precipitación y, consiguiente separación del precipitado verde formado. El análisis de la solución final indica ahora la ausencia total cromo.

La diferencia de potencial entre el par Fe/Fe⁺² y Cr⁺³/Cr⁺⁶, hace que la adición de hierro asegure que el potencial de la solución sea aquel que no permita la reacción de oxidación Cr(III) a Cr(VI), cuando trabajamos en pH alcalinos. Pero además, la formación de un hidróxido de hierro, esponjoso, con una alta superficie específica, arrastra al hidróxido de cromo presente en muy baja concentración en la disolución, retirando todo el cromo de la solución original tal y como

confirman las medidas de ICP-masas. Dónde el valor de la concentración de cromo es inferior al propio límite de detección del equipo-0.5ppb-. El papel del hierro ha sido recientemente comprobado en la eliminación de metales como el cobre²⁷².

Sin embargo, se debe tener en cuenta que para que ambos procesos tengan lugar, es necesario que la viruta de hierro se disuelva. Y esto sólo se consigue si el pH de la solución que contiene el Cr(III) es muy ácido.

Finalmente, cabe destacar que para que este método de tratamiento se pueda utilizar con plena seguridad de forma industrial, y asegurar que en ningún momento quedan restos de cromo hexavalente en las soluciones residuales, se ha incorporado al sistema industrial un paquete de experimentación comercial VISOCOLOR®, basado en la reacción que el cromo hexavalente tiene con la difenilcarbizida. Este ensayo colorimétrico permite asegurar, de un modo fácil y rápido, que tras el tratamiento de las soluciones, no existe cromo (VI) en las mismas pudiendo ser desechadas, de acuerdo con la normativa vigente.

Proceso a y b: Equilibrio de desprotonación: $\text{H}_2\text{CrO}_4 / \text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}$

Proceso c: Equilibrio entre las sustancias disueltas $\text{Cr}^{3+} / \text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}$.

Proceso d: Equilibrio entre las sustancias disueltas $\text{CrO}_2^- / \text{CrO}_4^{2-}$

Proceso e Equilibrio entre las sustancias disueltas $\text{Cr}^{3+} / \text{CrO}_2^-$.

Proceso f Equilibrio entre una sustancia disuelta y una sólida $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}(\text{OH})_3$.

Proceso g Equilibrio entre una sustancia disuelta y una sólida $\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}(\text{OH})_3$.

De acuerdo con los datos experimentales representados en el diagrama de Pourbaix descrito en la Figura 130, la acidificación conlleva un cambio en el potencial de la solución que sigue la tendencia marcada por la ecuación $E_0 = 0.731 - 0.060\text{pH}$. Para pH alcalinos, los puntos experimentales se sitúan dentro de la zona de equilibrio marcada por la línea d, pero según se acidifica el medio la tendencia de la solución es a desplazar el equilibrio hacia las especies de Cr(III) en solución, siendo para pH inferiores a 6.75, mucho más acusada.

Según estos resultados la especie de cromato $-\text{CrO}_4^{2-}$ no sería capaz de transformarse en la correspondiente especie de cromo (III) disuelta $-\text{CrO}_2^-$ en pH básicos, siendo únicamente posible la reducción de las especies de cromato en $\text{pH} < 6.75$, donde la tendencia de la línea de potencial

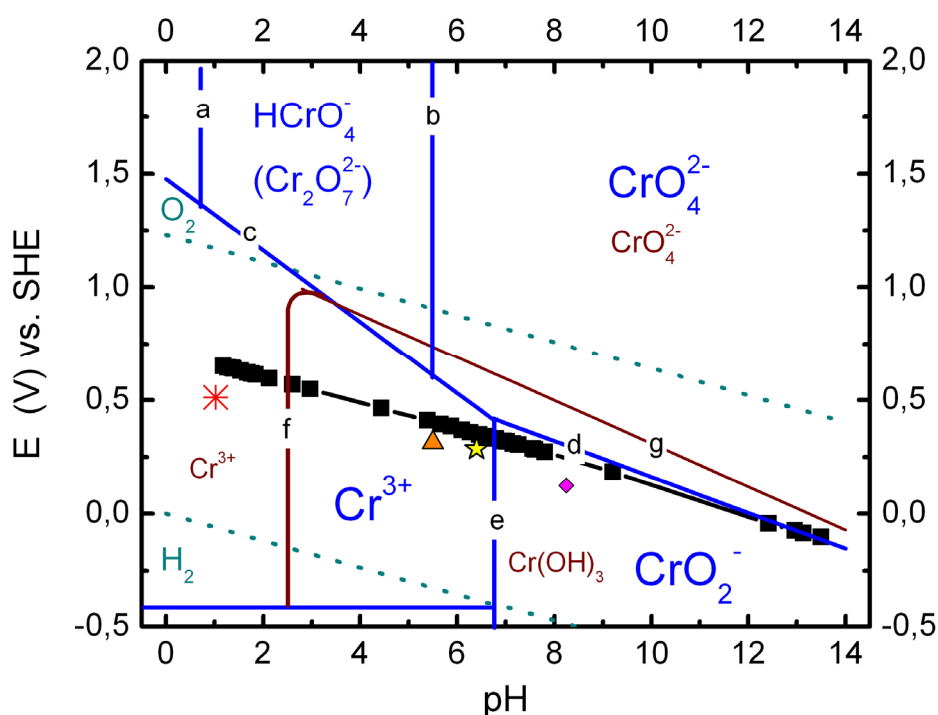


Figura 130. Diagrama de Pourbaix construido para una concentración de cromo $3.65 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

■ Puntos experimentales. ★ Solución A.2.B. ▲ Solución A.3.B * Solución A.4.B ◆ Solución Final

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se pueden extraer de la presente tesis son:

- 1.- La eliminación del CrN en la solución de permanganato tiene lugar a potenciales del orden de +0.400 V vs. SCE, de manera que la imposición de una polarización externa hasta estos potenciales o superiores promueve su disolución con una cinética mayor.
- 2.- La variaciones de potencial y/o intensidad registradas durante el decapado electroquímico en modo galvanostático/potenciostático, están íntimamente ligadas con el espesor y la composición de las capas. El final del decapado se manifiesta, por un salto de potencial de unos 100-150mV vs. SCE, -modo galvanostático- o por una notable disminución de la corriente – modo potenciostático-, permitiendo preservar la integridad del sustrato.
3. - De las diferentes soluciones evaluadas como posibles alternativas al permanganato, la solución más adecuada es NaOH ya que en ella, el acero presenta la menor cinética de oxidación y no provoca el ensuciamiento de su superficie.
4. - En esta solución alternativa - NaOH 40g/l- las curvas de decapado tienen la misma resolución que en el permanganato pudiendo distinguir la estequiometría y composición de los nitruros presentes en el recubrimiento y el final del proceso de decapado.
- 5.- Los recubrimientos redepositados tras el decapado electroquímico, presentan una estructura más compacta y aparentemente libre de defectos, con una dureza análoga a la de los recubrimientos originales, pero con una rugosidad 3 veces superior. Por el contrario, los depositados tras el decapado químico tienen una dureza menor y presentan una estructura más defectuosa que la de los recubrimientos originales.
- 6.- Desde el punto de vista de la corrosión, los ensayos electroquímicos, revelan una mayor resistencia frente a la corrosión de los recubrimientos redepositados tras un decapado electroquímico en comparación con los tratados químicamente. Sin embargo, la calidad de los recubrimientos todavía no idéntica a la de los recubrimientos originales.
7. - La aplicación de un ligero pulido superficial tras el decapado electroquímico y previo a la deposición de la capa nitrurada, permite asegurar que el recubrimiento redepositado tiene las

mismas propiedades que el original (dureza, rugosidad y resistencia a la corrosión). Por el contrario, en las decapadas químicamente, este tratamiento mecánico no es suficiente para alcanzar las propiedades del nitruro originales.

8.- Se ha construido un prototipo industrial, que permite la eliminación de los nitruros de cromo en herramientas que han finalizado su vida útil y en las que el espesor y el área recubierta se desconoce.

9.- Por último, se ha desarrollado un método de tratamiento de las soluciones residuales de decapado que elimina el cromo presente en la solución asegurando el cumplimiento de los límites establecidos en la legislación vigente (0.2ppm de Cr (VI) y 2ppm de Cr total).

*Nuevo proceso de eliminación de recubrimientos de CrN depositados por PVD:
desarrollo, caracterización, aplicación industrial y tratamiento de los residuos generados*

BIBLIOGRAFÍA

1. **Albella, J.M.** Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003. ISBN: 84-00-08166-8.
2. **Vázquez Vaamonde, Alfonso J; De Damborenea González J.J.** Ciencia e Ingeniería De La Superficie De Los Materiales Metálicos. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2000. ISBN: 84-00-07920-5.
3. **North B.** Six issues for the hard coatings community. *Surface and Coatings Technology*. 1998, 106(2-3):129-134.
4. **Syan CS, Matthews A, Swift KG.** Knowledge-based expert systems in surface coating and treatment selection for wear reduction. *Surface and Coatings Technology*. 1987, 33:105-115.
5. **Friedrich C, Berg G, Broszeit E, Berger C.** Fundamental economical aspects of functional coatings for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*. 1998, 98(1-3):816-822.
6. **James AS, Thomas K, Mann P, Wall R.** The role and impacts of surface engineering in environmental design. *Materials & Design*. 2005; 26(7):594-601.
7. **Zhao LR, Chen K, Yang Q, Rodgers JR, Chiou SH.** Materials informatics for the design of novel coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2005, 200(5-6):1595-1599.
8. **Strafford KN, Datta PK, Gray JS.** *Surface Engineering: Fundamentals, Processes and Applications*. Chischester, UK: Ellis Horwood, 1990.
9. **Subramanian C, Strafford KN, Wilks TP, Ward LP.** On the design of coating systems: Metallurgical and other considerations. *Journal of Materials Processing Technology*. 1996, 56(1-4):385-397.
10. **Sharkeev YP, Gritsenko BP, Fortuna SV, Perry AJ.** Modification of metallic materials and hard coatings using metal ionimplantation. *Vacuum*. 1999/3; 52(3):247-254.
11. **Molera Solà P.** Recubrimientos De Los Metales. Marcombo, S.A., 1989. ISBN:84-267-0762-9.
12. **Mantell CL.** Electrodeposition of powders for powder metallurgy. *Journal Of The Electrochemical Society*. 1959, 106(1):70-74.
13. **Skirstymonskaya BI.** Electrodeposition of alloys. *Russian Chemical Reviews*. 1964, 33(4):220-233.
14. **Senderof S.** Electrodeposition of refractory metals. *Journal Of The Institute Of Metals*. 1966, 94(7):97.
15. **Harrison JA, Thompson J.** The electrodeposition of precious metals; a review of the fundamental electrochemistry. *Electrochimica Acta*. 1973/11; 18(11):829-834.
16. **Marder AR.** The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in Materials Science*. 2000, 45(3):191-271.
17. **Richards RW, Jones RD, Clements PD, Clarke H.** Metallurgy of continuous hot-dip aluminizing. *International Materials Reviews*. 1994, 39(5):191-212.
18. **Horstman D.** Principles and possibilities of hot-dip galvanizing steel wire. *Stahl Und Eisen*. 1968, 88(10):499.
19. **Narayanan TSNS.** Surface pretreatment by phosphate conversion coatings - A review. *Reviews On Advanced Materials Science*. 2005, 9(2):130-177.
20. **Guzek PT.** Selecting A chromate conversion coating for zinc and cadmium surfaces. *Plating And Surface Finishing*. 1981, 65(7):20-21.
21. **Sarmaitis R, Juzeliunas E.** Protective action of chromate conversion coatings. *Plating And Surface Finishing*. 1991, 78 (1):70-72.
22. **Barbucci A, Delucchi M, Cerisola G.** Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanised steel sheets. *Progress in Organic Coatings*. 1998, 33(2):131-138.
23. **El Hajjaji S, Lgamri A, Puech-Costes E, Guenbour A, Ben Bachir A, Aries L.** Optimization of conversion coatings: Study of the influence of parameters with experimental designs. *Applied Surface Science*. 2000, 165(2-3):184-192.

-
-
24. **Besra L, Liu M.** A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*. 2007, 52(1):1-61.
 25. **Avnir D, Coradin T, Lev O, Livage J.** Recent bio-applications of sol-gel materials. *Journal Of Materials Chemistry*. 2006, 16(11):1013-1030.
 26. **Zheludkevich ML, Salvado IM, Ferreira MGS.** Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. *Journal Of Materials Chemistry*. 2005, 15(48):5099-5111.
 27. **Ravindranath K, Kale A, Kulkarni A.** Latest developments in-surface modification technology. *Transactions of the metal finishers association of india*. 2000, 9(3):173-177.
 28. **Broszeit E, Münz WD, Oeschner H, Rie KT, Wolf GK.** *Plasma Surface Engineering*. Papers Presented at the First International Conference on Plasma Surface Engineering ed. DGM Informationsgesellschaft, 1989. ISBN:3-88355-150-3.
 29. **Arai T.** Tool materials and surface treatments. *Journal of Materials Processing Technology*. 1992, 35(3-4):515-528.
 30. **Auciello O, Gras-Martí A, Valles-Abarca JA, Flamm DL.** *Plasma Surface Interactions and Processing of Materials*. Applied Sciences ed. Netherlands: Nato Asi Series, 1990. ISBN:0-7923-0584-1.
 31. **Choy KL.** Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*. 2003, 48(2):57-170.
 32. **Gómez Alexandre C.** Conferencia invitada en VII Curso de Ciencia e Ingeniería de los Materiales Metálicos y de la Corrosión. Noviembre 2005. Madrid.
 33. **Donald M. Mattox.** *Handbook of Physical Vapour Deposition (PVD) Processing*, 1998. ISBN: 08-1551-4220.
 34. **Sánchez Garrido O.** Deposición Física En Fase Vapor. Conferencia invitada en VII Curso de Ciencia e Ingeniería de los Materiales Metálicos y de la Corrosión. Noviembre 2005. Madrid.
 35. **Matthews A.** Plasma-based physical vapor deposition surface engineering processes. *Journal of vacuum science & technology A*. 2003, 21(5):224-231.
 36. **Grup TTC.** P.V.D. Deposición Física en Fase Vapor. Folletos informativos. Download in www.grupttc.com
 37. **Bolt H, Buuron A, Koch F, Noethe M.** Experiments and modelling of combined PVD and CVD processes using a hollow cathode arc discharge plasma. *Surface and Coatings Technology*. 1998, 108-109(1-3):520-525.
 38. **Navinsek B, Krusic J, Panjan P.** Hard coatings on soft metallic substrates. *Surface and Coatings Technology*. 1998, 98 (1-3):809-815.
 39. **Cho YS, Lee HJ, Park CH.** Ion beam generation from sheath field of grid electrode and its application to surface treatment. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*. 2005; 100(12).
 40. **Robinson P, Matthews A.** Characteristics of a dual purpose cathodic arc/magnetron sputtering system. *Surface and Coatings Technology*. 1990, 43-44(Part 1):288-298.
 41. **Cho S, Lewis S, Prabhu V, Fuke I.** Intelligent automation of electron beam physical vapour deposition. *Surface Engineering*. 2005, 21(1):17-26.
 42. **Mattox DM.** Ion plating. *ASM Handbook*. 1994, 5:582-591.
 43. **Davison A, Wilson AD, Avelar-Batista JC, Leyland A, Matthews A, Fancey KS.** Ion plating discharges: Evidence of cluster formation during metal evaporation. *Thin Solid Films*. 2002, 414(1):7-12.
 44. **Hubler GK, Hirvonen JK.** Ion beam assisted deposition. *ASM Handbook Surface Engineering*. 1994, 5:593-599.
 45. **Mattox DM.** Growth and growth related properties of films formed by PVD. *ASM Handbook Surface Engineering*. 1994, 5:538-541.
 46. **Matthews A, Leyland A, Holmberg K, Ronkainen H.** Design aspects for advanced tribological surface coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1998; 100-101:1-6.

47. **Lugscheider E, Kramer G, Barimani C, Zimmermann H.** PVD coatings on aluminium substrates. *Surface and Coatings Technology*. 1995, 74-75(Part 1):497-502.
48. **Dietzel Y, Przyborowski W, Nocke G, Offermann P, Hollstein F, Meinhardt J.** Investigation of PVD arc coatings on polyamide fabrics. *Surface and Coatings Technology*. 2000, 135(1):75-81.
49. **Navinsek B, Krusic J, Panjan P.** Hard coatings on soft metallic substrates. *Surface and Coatings Technology*. 1998, (1-3):809-815.
50. **Spies H-, Hoeck K, Broszeit E, Matthes B, Herr W.** PVD hard coatings on prenitrided low alloy steel. *Surface and Coatings Technology*. 1993/10/8; 60(1-3):441-445.
51. **Bell T, Dong H, Sun Y.** Realising the potential of duplex surface engineering. *Tribology International*. 1998, 31(1-3):127-137.
52. **Tönshoff HK, Mohlfeld A.** Surface treatment of cutting tool substrates. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 1998, 38(5-6):469-476.
53. **Aldrich G, Jennett N, Housden J.** Adhesion of thin coatings - the VAMAS (TWA 22-2) interlaboratory exercise. *Surface and Coatings Technology*. 2005, 197(2-3):336-336-344.
54. **Meier zu Köcker G, Habig K-.** Influence of different production parameters on the functional behaviour of tools and parts after coating. *Surface and Coatings Technology*. 1996, 82(3):294-304.
55. **Tönshoff HK, Seegers H.** Influence of residual stress gradients on the adhesion strength of sputtered hard coatings. *Thin Solid Films*. 2000/12/1; 377-378:340-345.
56. **Moll E, Bergmann E.** Hard coatings by plasma-assisted PVD technologies: Industrial practice. *Surface and Coatings Technology*. 1989, 37(4):483-509.
57. **Petasch W, Baumgärtner K, Räuchle E, Walker M.** Influence of plasma surface treatment on the adhesion of thin films on metals. *Surface and Coatings Technology*. 1993, 59(1-3):301-305.
58. **Gordillo Vázquez FJ, Albella JM.** Descargas Eléctricas en Gases: Plasmas, en Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones. CSIC, Madrid.: 2003.ISBN:7384-00-08166-8.
59. **Mayrhofer PH, Mitterer C, Hultman L, Clemens H.** Microstructural design of hard coatings. *Progress in Materials Science*. 2006, 51(8):1032-1114.
60. **Conde A, Navas C, de Damborenea JJ.** Resistencia a La Corrosión y Desgaste De Recubrimientos De TiN Obtenidos Por PVD (Corrosion and Wear Resistance of PVD-TiN Coatings). *Revista de Metalurgia Madrid*. Vol. Extraordinario (2005) 457-462.
61. **Kadlec S, Musil J, Vyskocil J.** Growth and properties of hard coatings prepared by physical vapor deposition methods. *Surface and Coatings Technology*. 1992, 54-55:287-296.
62. **Thornton JA.** Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure and topography of thick sputtered films. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 11:660.
63. **Messier M, Giri AP, Roy RA.** Revised structured zone model for thin-film physical structure. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1984, 2:503.
64. **Kelly PJ, Arnell RD.** Development of a novel structure zone model relating to the closed-field unbalanced magnetron sputtering system. *Journal Of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces And Films*. 1998, 5:2858.
65. **Kelly PJ, Arnell RD.** Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. *Vacuum*. 2000, 56 (3):159-172.
66. **Thornton JA.** The Microstructure of Sputter-Deposited Deposited Coatings. *Journal Of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces And Films*. 1986, 4: 3059-3065.
67. **Thornton JA.** *High Rate Thick Film Growth*. *Annual Review of Material Science*. 1977, 4: 239.
68. **Han S, Chen H, Chang K, et al.** Effects of MEVVA-implanted chromium on the structure and properties of CrN film. *Thin Solid Films*. 2004 447-448:425-429.
69. **Han S, Chen H, Chang Z, et al.** Effect of metal vapor vacuum arc cr-implanted interlayers on the microstructure of CrN film on silicon. *Thin Solid Films*. 2003, 436(2):238-243.

-
-
70. **Ries LAS, Azumbuja DS, Baumvol IJR.** Corrosion resistance of steel coated with Ti/TiN multilayers. *Surface and Coatings Technology*. 1997; 89:114-120.
 71. Plasma-based surface engineering processes for wear and corrosion protection. *Journal of vacuum science & technology a-vacuum surfaces and films*. 1995, 13(3):1202-1207.
 72. **Beer P, Djouadi MA, Marchal R, Sokolowska A, Lambertin M, Miklaszewski S.** Influence of knife-surfaces modification with hard coatings on the peeling wood process. *Journal of Materials Processing Technology*. 1999, 92-93:264-268.
 73. **Prengel HG, Pfouts WR, Santhanam AT.** State of the art in hard coatings for carbide cutting tools. *Surface and Coatings Technology*. 1998, 102(3):183-190.
 74. **Reiter AE, Brunner B, Ante M, Rechberger J.** Investigation of several PVD coatings for blind hole tapping in austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 2006, 200(18-19):5532-5541.
 75. **Carlsson P, Olsson M.** PVD coatings for sheet metal forming processes-a tribological evaluation. *Surface and Coatings Technology*. 2006, 200(14-15):4654-4663.
 76. **Swadzba L, Maciejny A, Formanek B, et al.** Influence of coatings obtained by PVD on the properties of aircraft compressor blades. *Surface and Coatings Technology*. 1996, 78(1-3):137-143.
 77. **Swadzba L, Formanek B, Gabriel HM, Liberski P, Podolski P.** Erosion- and corrosion-resistant coatings for aircraft compressor blades. *Surface and Coatings Technology*. 1993, 62(1-3):486-492.
 78. **Ford T.** Aerospace composites. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*. 1997, 69(4):334.
 79. **Wallwork Heat Treatment, TECVAC Ltd.** Electron beam- based PVD technologies offer new choices to aerospace engineers. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*. 2004, 76(2):Features.
 80. **Amaro RI, Martins RC, Seabra JO, Yang S, Teer DG, Renevier NM.** Carbon/chromium low friction surface coating for gears application. *Industrial Lubrication and Tribology*. 2005, 57(6):233.
 81. **Vetter J, Barbezat G, Crummenauer J, Avissar J.** Surface treatment selections for automotive applications. *Surface and Coatings Technology*. 2005, 200(5-6):1962-1968.
 82. **J. A. García Lorente, R. Bueno, M. Rico, R. Martínez and R. Rodríguez.** Desarrollo de recubrimientos decorativo basados en fenómenos de Interferencia. *Proceedings of the Actas Del X Congreso Nacional De Tratamientos Térmicos y De Superficie*, 19-20 Octubre, Sevilla. 2005.
 83. **Mitterer C, Komenda-Stallmaier J, Losbichler P, Schmolz P, Werner W, Stori H.** Sputter deposition of decorative boride coatings. *Vacuum*. 1995, 46(11):1281-1294.
 84. **Dearnaley G, Arps JH.** Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review. *Surface and Coatings Technology*. 2005, 200(7):2518-2524.
 85. **L. Carreras, S. Bueno, F. Montalá, et al.** Estado Actual de los recubrimientos PVD: Mejoras de los compuestos convencionales y nuevos compuestos. *Proceedings of the IX Congreso Nacional De Tratamientos Térmicos y De Superficie*, 28- 29 Mayo, San Sebastián. 2003.
 86. **Spain E, Avelar-Batista JC, Letch M, Housden J, Lerga B.** Characterisation and applications of cr-al-N coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2005, 200(5-6):1507-1513.
 87. **Hirai M, Saito H, Suzuki T, Suematsu H, Jiang W, Yatsui K.** Oxidation behavior of cr-al-N-O thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. 2002, 407(1-2):122-125.
 88. **Gahlin R, Larsson M, Hedenqvist P.** ME-C:H coatings in motor vehicles. *Wear*. 2001, 249(3-4):302-309.
 89. **Nordin M, Larsson M, Hogmark S.** Wear resistance of multilayered PVD TiN/TaN on HSS. *Surface and Coatings Technology*. 1999, 120-121:528-534.
 90. **Nordin M, Larsson M, Hogmark S.** Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN. *Wear*. 1999, 232(2):221-225.
 91. **Nordin M, Herranen M, Hogmark S.** Influence of lamellae thickness on the corrosion behaviour of multilayered PVD TiN/CrN coatings. *Thin Solid Films*. 1999, 348(1-2):202-209.

-
-
92. **Creus J, Idrissi H, Mazille H, Sanchette F, Jacquot P.** Improvement of the corrosion resistance of CrN coated steel by an interlayer. *Surface and Coatings Technology*. 1998, 107(2-3):183-190.
 93. **Jehn HA.** Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate systems. *Surface and Coatings Technology*. 2000, 125(1-3):212-217.
 94. **Schulz H, Quinto DT.** Technological development of PVD hard coatings for industry. *Zeitschrift fur metallkunde*. 1999, 90 (10):831-836.
 95. **Zhang S, Bui XL, Li X.** Thermal stability and oxidation properties of magnetron sputtered diamond-like carbon and its nanocomposite coatings. *Diamond and Related Materials*. 2006, 15(4-8):972-976.
 96. **Komanduri R.** Cutting-tool materials. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2001, 1940-1953.
 97. **North B.** Metalcutting tooling development. *Metal Powder Report*. 2002, 57(6):62-62.
 98. **Labidi C, Collet R, Nouveau C, Beer P, Nicosia S, Djouadi MA.** Surface treatments of tools used in industrial wood machining. *Surface and Coatings Technology*. 2005, 200(1-4):118-122.
 99. **Endrino JL, Fox-Rabinovich GS, Gey C.** Hard AlTiN, AlCrN PVD coatings for machining of austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 2006, 200(24):6840-6845.
 100. **Quinto DT.** Technology perspective on CVD and PVD coated metal-cutting tools. *International journal of refractory metals & hard materials*. 1996, 14(1-3):7-20.
 101. **Kalss W, Reiter A, Derflinger V, Gey C, Endrino JL.** Modern coatings in high performance cutting applications. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2006, 24(5):399-404.
 102. **Reiter AE, Brunner B, Ante M, Rechberger J.** Investigation of several PVD coatings for blind hole tapping in austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 2006, 200(18-19):5532-5541.
 103. **Klocke F, Dambon O, Filho GGC.** Influence of the polishing process on the near-surface zone of hardened and unhardened steel. *Wear*. 2005, 258(11-12):1794-1803.
 104. **Klocke F, Ma[ss]mann T, Gerschwiler K.** Combination of PVD tool coatings and biodegradable lubricants in metal forming and machining. *Wear*. 2005, 259(7-12):1197-1206.
 105. **Sokovic M, Kosec L, Dobrzanski LA.** Diffusion across PVD coated cermet tool/workpiece interface. *Journal of Materials Processing Technology*. 2004, 157-158:427-433.
 106. **Yilbas BS, Rashid M, Nizam M.** Comparative study of wear mechanism of duplex treated M7 HSS drill bits. *Industrial Lubrication and Tribology*. 2000, 52:30-35.
 107. **Vetter J, Knaup R, Dweletzki H, Schneider E, Vogler S.** Hard coatings for lubrication reduction in metal forming. *Surface and Coatings Technology*. 1996, 86-87(Part 2):739-747.
 108. **Zhang S, Zhu W.** TiN coating of tool steels: A review. *Journal of Materials Processing Technology*. 1993, 39(1-2):165- 177.
 109. **Balzers Company.** Recubrimientos PVD en el procesado de chapa y plástico. *MetalUnivers*. 2004; 23.
 110. **Berg G, Friedrich C, Broszeit E, Cremer M.** Chrome nitride coatings for applications in plastics processing. *Internacional Proccesing Polymers*. 1999, 14(2):122-127.
 111. **Panjan P, Cvahte P, Cekada M, Navinsek B, Urankar I.** PVD CrN coating for protection of extrusion dies. *Vacuum*. 2001, 61(2-4):241-244.
 112. **Lee SY, Kim SD, Hong YS.** Application of the duplex TiN coatings to improve the tribological properties of electro hydrostatic actuator pump parts. *Surface and Coatings Technology*. 2005, 193(1-3):266-271.
 113. **Lingenfelder C, Kupferschmid S, Grabowy U, Kleinen L, Spraul CW.** Can the cutting performace of trephines still be improved?: Application of nanotecnology for manufacturing trephines with diamon-like cutting edges. *klinische monatsblatter fur augenheilkunde*. 2005, 222(9):709-716.
 114. **Peters M, Leyens C, Schulz U, Kaysser WA.** EB-PVD thermal barrier coatings for aeroengines and gas turbines. *Advanced Engineering Materials*. 2001, 3(4):193-204.

-
-
115. **Swadzba L, Maciejny A, Formanek B, et al.** Influence of coatings obtained by PVD on the properties of aircraft compressor blades. *Surface and Coatings Technology*. 1996, 78(1-3):137-143.
 116. Features. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*. 76.
 117. **Balzars Company.** Recubrimientos de alta tecnología para el campo aeroespacial. *MetalUnivers*. Septiembre 2004.
 118. **Tecvac Ltd.** Tecvac special report. *The Internacional Journal Racecar Engineering*. 2003
 119. **Laxane RB, Bhide RS, Patil AS, Sane SG.** Characterisation of chromium nitride phisycal vapour deposition coatings on diesel engine pistons. *Surface engineering*. 2006, 22(1):78-80.
 120. **Garcia JA, Martinez A, Lerga B, et al.** Decorative coatings on ceramics. *Boletin de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2006, 45:255-258.
 121. <http://www.gruppttc.com/decorativas.pdf>.
 122. **Khelfaoui Y, Kerkar M, Bali A, Dalard F.** Electrochemical characterisation of a PVD film of titanium on AISI 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 2006, 200(14-15):4523-4529.
 123. **Paschoal AL, Vanancio EC, De campos F, C.L., Lopes da silva O, Huerta-vilca D, De Jesus A.** Metallic biomaterials TiN-coated: Corrosion analysis and biocompatibility. *Artificial organs*. 2003, 27(5):461-464.
 124. **AIN.** Tratmientos dúplex para prótesis quirúrgicas de nueva generación. *Boletín Tecnológico*. 2005, 54.
 125. **Dearnley PA.** A review of metallic, ceramic and surface-treated metals used for bearing surfaces in human joint replacements. *Proceedings of the institution of mechanical engineers part h-journal of engineering in medicine*. 1999, 213 (H2):107-135.
 126. **Chalk DB.** *Surface Cleaning*. In: *ASM Handbook. Material Selection and Desing*. 1st ed. 1997. Pág:3-170-87170-386-6.
 127. **Eduardo Oleaga (Atotech España, S.A.).** Desengrases biológicos de vida ilimitada. *Proceedings of the Jornadas De Preparación Superficial*, 9 Junio, 2005.
 128. **Clack LD, Saluja SS.** Blasting mechanics. *Transactions of the society of mining engineers*. 1964; 229(1):78-90.
 129. **Djurovic B, Jean É, Papini M, Tangestanian P, Spelt JK.** Coating removal from fiber-composites and aluminum using starch media blasting. *Wear*. 1999, 224(1):22-37.
 130. **Hubbs A, Greskevitch M, Kuempel E, Suarez F, Toraason M.** *Journal of toxicology and environmental health-part a*. 2005, 68(11-12):999-1016.
 131. **Hubbs A, Minhas NS, Jones W, et al.** Comparative pulmonary toxicity of 6 abrasive blasting agents. *Toxicologycal Sciences*. 2001, 61(1):135-143.
 132. **Grant CH.** Blasting - an art or A science *Mining Congress Journal*. 1969, 55(6):78.
 133. **Kochanowsky BJ.** Blasting research leads to new theories and reductions in blasting costs. *Transactions of the American Institute of mining and metallurgical engineers*. 1955, 202(9):861-860.
 134. **Varacalle DJ, Deason DM, Rhodaberger W, Sampson E.** Effect of grit-blasting on substrate roughness and coating adhesion. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2006, 15(3):348-355.
 135. **Solymer ZV, Mitchell JK.** Blasting densifies sand. *Civil Enginnering*. 1986, 56(3):46-49.
 136. **Maruyama T, Akagi K, Kobayashi T.** Effects of blasting parameters on removability of residual grit. *Journal of Termal Spray Technology*. 2006, 15(4):817-821.
 137. **Bacova V, Draganovska D.** Analyses of the quality of blasted surfaces. *Material Sciencie*. 2004, 40(1):125-131.
 138. **Gillström P, Jarl M.** Mechanical descaling of wire rod using reverse bending and brushing. *Journal of Materials Processing Technology*. 2006/3/10; 172(3):332-340.

-
-
139. **Vázquez Vaamonde AJ.** Galvanización en continuo. En: Ciencia e Ingeniería De La Superficie De Los Materiales Metálicos. Textos Universitarios, CSIC ed. Madrid: 2001. Pág:291-311. ISBN: 84-00-07920-5.
 140. **Scrivani A, Rizzi G, Bardi U.** Chemical stripping methods for the removal of NiCrAlY thermal spray coatings. Kovove Materialy-Metallic Materials. 2005, 43(5):382-387.
 141. **Cheng S, Kuan S, Tsai W.** Effect of molten salt treatment on descaling behavior of 410 SS in sulfuric acid solution. Materials Science and Engineering A. 2005; 393(1-2):352-360.
 142. **Maruthan K, Selvaraj M, Jayakrishnan P.** Development of an universal paint stripper for metals. Bulletin of electrochemistry. 1999, 15(3-4):113-114.
 143. <http://www.corrosion-doctors.org/Dictionary/Dictionary-E.htm>
 144. **Zhang XG, Bravo IC.** Electrochemical stripping of galvanized coatings on steels. Corrosion. 1994, 50(4):308-317.
 145. **Hilden JMK, Virtanen JVA, Ruoppa RLK.** Mechanism of electrolytic pickling of stainless steels in a neutral sodium sulphate solution. Materials and Corrosion-Werkstoffe und korrosion. 2000; 51(10):728-739.
 146. **Newby RK.** Industrial (Hard) Chromium Plating. En: Surface Engineering /prepared Under the Direction of ASM International Handbook Committee 10th ed. 1994. Pág:178. ISBN:0-87170-384-X.
 147. **Menini R, Ben Salah N, Nciri R.** Striwin methods studies for HVOF WC-10Co-4Cr coating removal. Journal of materials engineering and performance. 2004, 13(2):185-194.
 148. **Fecsik PW, Lancaster FA.** Laser-based paint decoating process. Metal Finishing. 2000, 98(11):10.
 149. **Iglesias M.** Tratamiento de Superficies por Láser. Limpieza en restauración. Proceedings of the Jornadas Sobre Preparación De Superficies. Presente y Futuro De La Preparación De Superficies: Técnicas Modernas De Limpieza y Acabado De Superficies, 8-9 Junio, Barcelona. 2005.
 150. **Rigolet F.** *Cleaning and Surface Preparation: Which Lasers for which Applications?* Assembly Automation. 19 (1999) 104.
 151. **Schmidt MJJ, Li L, Spencer JT.** Removal of chlorinated rubber coatings from concrete surfaces using a 120-W high power diode laser. Surface and Coatings Technology. 2001, 141(1):40-47.
 152. **Schmidt MJJ, Li L, Spencer JT.** Removal of chlorinated rubber coatings from concrete surfaces using an RF excited CO2 laser. Journal of Materials Processing Technology. 2001, 114(2):139-144.
 153. **Galantucci LM, Gravina A, Chita G, Cinquepalmi M.** An experimental study of paint-stripping using an excimer laser. Polymers & polymer composites. 1997, 5(2):87-94.
 154. **Mann K, Wolff-Rottke B, Müller F.** Cleaning of optical surfaces by excimer laser radiation. Applied Surface Science. 1996; 96-98:463-468.
 155. **Huff M.** MEMS fabrication. Sensor Review. 2002, 22:18-33.
 156. http://www.plasma.de/es/tecnologia_plasma.
 157. **Borrós S.** Preparación y Restauración de Superficies por técnicas plasmáticas (RIE). Proceedings of the Jornadas Sobre Preparación De Superficies. Presente y Futuro De La Preparación De Superficies: Técnicas Modernas De Limpieza y Acabado De Superficies. 8-9 Junio, 2005.
 158. **Vetter J.** Vacuum arc coatings for tools: Potential and application. Surface and Coatings Technology. 1995/12; 76-77(Part 2):719-724.
 159. **Navinsek B, Panjan P, Milosev I.** Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures. Surface and Coatings Technology. 1997/12; 97(1-3):182-191.
 160. <http://entschichtung.com/>.
 161. <http://www.alibaba.com/company/10221042.html>.
 162. http://www.borer.ch/bilder/englisch/divisions/industrial_applications/services/downloads/bc_industrial_applications_en.pdf

-
-
163. http://transportation.firmafrance.com/entreprise/page_fiche_entreprise.cfm?id_societe=335099&naventrech=186
 164. <http://www.grupttc.com/>
 165. **Bonacchi D, Rizzi G, Bardi U, Scrivani A.** Chemical stripping of ceramic films of titanium aluminum nitride from hardmetal substrates. *Surface and Coatings Technology*. 2003, 165(1):35-39.
 166. **Sen Y, Urgan M, Kazmanli K, Cakir AF.** Stripping of CrN from CrN-coated high-speed steels. *Surface and Coatings Technology*. 1999, 113(1-2):31-35.
 167. **Watson N.** *Chemical Stripping of Chromium Nitride from Steel* Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Regulations for the M.Sc.Degree in Surface Design and Engineering. 2003, Nottingham University.
 168. **Avelar-Batista JC, Spain E, Housden J, et al.** Characterisation of pristine and recoated electron beam evaporation plasmaassisted physical vapour deposition cr-N coatings on AISI M2 steel and WC-co substrates. *Thin Solid Films*. 2005, 491 (1-2):177-183.
 169. **Avelar-Batista JC, Spain E, Housden J, et al.** Effect of coating thickness and deposition methods on the stripping rate of Cr-N coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2005, 200(5-6):1842-1848.
 170. **Rebole R, Martinez A, Rodriguez R, et al.** Microstructural and tribological investigations of CrN coated, wet-stripped and recoated functional substrates used for cutting and forming tools. *Thin Solid Films*. 2004, 469-470:466-471.
 171. **Filipe OMS, Brett CMA.** Cathodic stripping voltammetry of trace mn(II) at carbon film electrodes. *Talanta*. 2003, 61(5):643-650.
 172. **Avelar-Batista JC, Spain E, Housden J.** Eureka E! 2949 CREST 6th Progress Meeting. Barcelona: 2005.
 173. **Avelar-Batista JC, Spain E, Housden J.** Eureka E! 2949 CREST 5th Progress Meeting. Madrid: 2004
 174. **Avelar-Batista JC, Spain E, Housden J.** Eureka E! 2949 CREST 7th Progress Meeting. Cambridge: 2005
 175. **Gómez- Coedo A.** Espectroscopía con Lámpara de descarga Luminiscente. En *Ciencia e Ingeniería de las Superficies y de la Corrosión*: CSIC, Madrid: 2000.Pág:617. ISBN: 84-00-07920-5.
 176. **Vencovsky PK, Sanchez R, Branco JRT, Galvano M.** Enhancing corrosion resistance of PVD-coated tools. *Surface and Coatings Technology*. 1998, 108-109(1-3):599-603.
 177. **Southampton Electrochemistry Group.** *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Ellis Horwood ed. Jhon Wiley and Sons, 1985, ISBN: 0-85312-875-8.
 178. **Hamann CH, Hamnett A, Vielstich W.** *Electrochemistry*. Wiley-VCH, 1998, ISBN:3-527-29095-8.
 179. **Walter GW.** A review of impedance plots methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science*. 1986; 26(9):681-703.
 180. **Bockris J, Reddy A, Gamboa-Aldeco M.** *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals on Electrodeics*. 2nd ed. New York: Kluwer Academic, 2000, ISBN: 0-306-46166-8.
 181. **Crow DR.** *Principles and Applications of Electrochemistry*. 4th ed. CRC, 1994, ISBN: 978-0748743780.
 182. **Conde A, de Damborenea JJ.** Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings. *Corrosion Science*. 2002, 44:1555-1567.
 183. **Bard AJ, Faulkner LR.** *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2000, ISBN: 471-05542-5.
 184. **Riera-Aldaz A.** *Electroquímica*. Madrid: Universidad Nacional a Distancia (UNED), 1987, ISBN: 8436222180.

-
-
185. **Bockris J, Conway BE, Yeager E, White RE, Supramaniam S.** *Electrode processes: experimental techniques.* En: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. 1st ed. New York; London, 1985, ISBN: 0306415410.
 186. **Bai L, Conway BE.** AC impedance of faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates. examination of conditions leading to pseudoinductive behavior represented in three-dimensional impedance spectroscopy diagrams. *Journal of Electrochemical Society*. 1991, 138(10):2897-2907.
 187. **Bai L, Conway BE.** Three-dimensional impedance spectroscopy diagrams for processes involving electroadsorbed intermediates, introducing the third electrode-potential variable-examination of conditions leading to pseudoinductive behavior. *Electrochimica Acta*. 1993, 38(14):1803-1815.
 188. **Darowicki K.** The fixed state in impedance measurements of a two-step electrode reaction proceeding with accompanying adsorption of an intermediate product. *Electrochimica Acta*. 1997, 42(7):1073-1079.
 189. **Aoki IV, Bernard MC, de Torresi SIC, et al.** Ac-impedance and raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media. *Electrochimica Acta*. 2001, 46(12):1871-1878.
 190. **Harrington DA, Van Den Driessche, P.** Stability and electrochemical impedance of mechanisms with a single adsorbed species". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001, 501(1-2):222-234. 1965; 10:113-130.
 191. **De Levi R.** The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. Technical rept. no. 54. 1964, pp.32.
 192. **Taylor SR, Gileadi E.** Physical Interpretation of the Warburg Impedance. *Corrosion*. 51 (1995) 664-671.
 193. **Hsu C, Mansfeld F.** Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance. *Corrosion*. 2001, 57: 747.
 194. **Jorcin J, Orazem ME, Pebere N, Tribollet B.** CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2006, 51(8-9):1473-1479.
 195. **Mulder WH, Sluyters JH, Pajkossy T, Nyikos I.** Tafel current at fractal electrodes connection with admittance spectra. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1990, 285:103-115.
 196. **Kim CH, Pyun SI, Kim JH.** An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations. *Electrochimica Acta*. 2003, 48:3455-3463.
 197. **Schiller CA, Strunz W.** The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models. *Electrochimica Acta*. 2001, 46 (24):3619-3625.
 198. **Jorcin JB, Orazem ME, Pebere N, Tribollet B.** CPE analysis by local impedance analysis. *Electrochimica Acta*. 2006, 51:1473-1479.
 199. **Oldham KB.** The RC time 'constant' at a disk electrode. *Electrochemistry Communications*. 2006, 6:210-214.
 200. **Brug GJ, Van Den Eeden ALG, Sluyters-Rehbach M, Sluyters JH.** The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1984, 176(1-2):275-295.
 201. **Randles JEB.** *Discussions Faraday Society*. 1947, 1:11-19.
 202. **Boukamp B.** *Equivalent Circuit (EQUIVCRT.PAS).* The Netherlands: Univ. Twente. 1989.
 203. **Boillot M, Didierjean S, Lapicque F.** Impedance of a rotating disc electrode with a reversible reaction. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2004, 34:1191-1197.
 204. **Paasch G, Micra K, Gersdorf P.** Theory of electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes. *Electrochimica Acta*. 1993, 38:2653-2662.
 205. **Keddam M, Rakotomavo C, Takenouti H.** Impedance of a porous electrode with an axial gradient concentration. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1984, 14:437-448
 206. **De Levi R.** On porous electrodes in electrolyte solutions-IV. *Electrochimica Acta*. 1964, 9:1231-1245

-
-
207. **De Levi R.** Referido a la revista Advance in Electrical and Electrochemical Engineering en Identification of electrochemical process by frequency response analysis. Technical report number 004. Solartron Instruments.
 208. **Callister WD.** X Ray difraction: determination of crystal structures. In: Material Science and Enginnering. 7th ed. USA: 2007.Pág:66-70. ISBN:0471736961.
 209. **Burriel Martí F, Lucena Conde F, Arribas Jimeno S, Hernández Méndez J.** Química Analítica Cualitativa. 18th ed. 1985. ISBN: 84-9732-140-5.
 210. **Messaoudi B, Joiret S, Keddami M, Takenouti H.** Anodic behaviour of manganese in alkaline medium. Electrochimica Acta. 2001, 46(16):2487-2498.
 211. **Filipe OMS, Brett CMA.** Cathodic stripping voltammetry of trace mn(II) at carbon film electrodes. Talanta. 2003, 61 (5):643-650.
 212. **Hu C, Tsou T.** Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition. Electrochemistry Communications. 2002, 4(2):105-109.
 213. **Bertrand G, Mahdjoub H, Meunier C.** A study of the corrosion behaviour and protective quality of sputtered chromium nitride coatings. Surface and Coatings Technology. 2000/4/24; 126(2-3):199-209.
 214. **Cunha L, Andritschky M, Pischow K, Wang Z.** Microstructure of CrN coatings produced by PVD techniques. Thin Solid Films. 1999, 355-356:465-471.
 215. **Xu J, Umehara H, Kojima I.** Effect of deposition parameters on composition, structures, density and topography of CrN films deposited by r.f. magnetron sputtering. Applied Surface Science. 2002, 201(1-4):208-218.
 216. **Seok JW, Jadeed NM, Lin RY.** Sputter-deposited nanocrystalline cr and CrN coatings on steels. Surface and Coatings Technology. 2001/4/2; 138(1):14-22.
 217. **Lippitz A, Hübert T.** XPS investigations of chromium nitride thin films Surface and Coatings Technology. 2005; 200(1-4):250-253.
 218. **The American Ceramic Society.** Phase Equilibria Diagrams Borides Carbides and Nitrides Vol.X, In: Westerville, OH. 1994.Pág:415.
 219. **Wanger CD.** Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. U.S.A: Perkin- Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1992.
 220. **Cunha L, Andritschky M, Rebouta L, Pischow K.** Corrosion of CrN and TiAlN Coatings in Chloride-Containing Atmospheres. Surface and Coatings Technology. 1999, 116-119:1152-1160.
 221. **Milosev I, Strehblow H, Navinsek B.** Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation. Thin Solid Films. 1997, 303:246-254
 222. **Zhou QG, Bai XD, Chen XW, Peng DQ, Ling YH, Wang DR.** Corrosion resistance of duplex and gradient CrNx coated H 13 steel. Applied Surface Science. 211(1-4):293-299.
 223. **Baker MA, Kench PJ, Joseph MC, Tsotsos C, Matthews A.** The nanostructure and mechanical properties of PVD CrCu(N) coatings Surface and Coatings Technology. 2003, 162(2-3):222-227.
 224. **Aouadi SM, Schultze DM, Rohde SL, Wong KC.** Growth and characterization of Cr2N/CrN multilayer coatings Surface and Coatings Technology. 2001, 140(3):269-277.
 225. **Zhang YS, Zhu XM, Liu M, Che RX.** Effects of anodic passivation on the constitution, stability and resistance to corrosion of passive film formed on an fe-24Mn-4Al-5Cr alloy. Applied Surface Science. 2004, 222(13):89-101.
 226. **Phadnis SV, Satpati AK, Muthe KP, Vyas JC, Sundaresan RI.** Comparison of rolled and heat treated SS304 in chloride solution using electrochemical and XPS techniques. Corrosion Science. 2003, 45(11):2467-2483.
 227. [http:// www.lasurface.com](http://www.lasurface.com).
 228. **Alphonsa I, Chainani A, Raole PM, Ganguli B, John PI.** A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding. Surface and Coatings Technology. 2002, 150(2-3):263-268.

-
229. **Ash M, Ash I.** Handbook of Corrosion Inhibitors. Synapse, 2000, ISBN:1-890595-24-1.
230. **Roberge PR, Halliop E, Sastri VS.** Corrosion of mild steel using electrochemical impedance spectroscopy data analysis. Corrosion. 1992, 48(6):447-454
231. **Tato W, Landolt D.** Electrochemical determination of the porosity of single and duplex PVD coatings of titanium and titanium nitride on brass. Journal of Electrochemical Society. 1998, 145(12):4173-4184.
232. **Cunha L, Andritschky M.** Residual stress, surface defects and corrosion resistance of CrN hard coatings. Surface and Coatings Technology. 1999, 111:158-162.
233. **Rebholz C, Ziegele H, Leyland A, Matthews A.** Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology. 2002, 115(2-3):222-229.
234. **Han S, Lin JH, Tsai SH, et al.** Corrosion and tribological studies of chromium nitride coated on steel with an interlayer of electroplated chromium. Surface and Coatings Technology. 2000, 133-134:460-465.
235. **Kikuchi N, Kitagawa M, Sato A, Kusano E, Nanto H, Kinbara A.** Elastic and plastic energies in sputtered multilayered Ti-TiN films estimated by nanoindentation. Surface and Coatings Technology. 2000, 126:131-135.
236. **Liu C, Bi Q, Matthews A.** EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5N NaCl aqueous solution. Corrosion Science. 2001, 43:1953-1961.
237. **Liu C, Bi Q, Leyland A, Matthews A.** An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5N NaCl aqueous solution: Part I. establishment of equivalent circuits for EIS data modelling. Corrosion Science. 2003, 45:1243-1256
238. **Liu C, Bi Q, Leyland A, Matthews A.** An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behaviour. Corrosion Science. 2003, 45:1257-1273.
239. **Jacobsen T, West K.** Diffusion impedance for planar, cylindrical, and spherical geometry. Electrochimica Acta. 1995, 40:255-262.
240. **Albella JM.** Capítulo IV: Evaporación Térmica y otras técnicas de evaporación. En Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003. ISBN: 84-00-08166-8. Pág:125.
241. **Environmental Protection Agency (US).** <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/chromium.html>
242. **REAL DECRETO 849/1986,** De 11 De Abril, Por El Que Se Aprueba El Reglamento Del Dominio Público Hidráulico Que Desarrolla Los Títulos I, IV, V, VI y VII De La Ley De Aguas, Modificado Posteriormente Por El Real Decreto 1315/1992, De 30 De Octubre.
243. **REAL DECRETO 606/2003,** De 23 De Mayo, Por El Que Se Modifica El Real Decreto 849/1986, De 11 De Abril, Por El Que Se Aprueba El Reglamento Del Dominio Público Hidráulico, Que Desarrolla Los Títulos Preliminar, I, V, VI y VIII De La Ley 29/1985, De 2 De Agosto, De Aguas.
244. Artículo 254.4 Reglamento Del Dominio Público Hidráulico.
245. **REAL DECRETO 927/1988,** De 29 De Julio, Por El Que Se Aprueba El Reglamento De La Administración Pública Del Agua y De La Planificación Hidrológica Que Desarrollados Títulos II y III De La Ley De Aguas Pendientes De Modificación Para Su Adaptación Al Texto Refundido De La Ley De Aguas, R.D.L. 1/2001 10.
246. **REAL DECRETO** Decreto 927/1988, De 29 De Julio, Por El Que Se Aprueba El Reglamento De La Administración Pública Del Agua y De La Planificación Hidrológica Que Desarrollados Títulos II y III De La Ley De Aguas Pendientes De Modificación Para Su Adaptación Al Texto Refundido De La Ley De Aguas, R.D.L. 1/2001 10.
247. **REAL DECRETO** Legislativo 1/2001, De 20 De Julio, Por El Que Se Aprueba El Texto Refundido De La Ley De Aguas.

-
-
248. **REAL DECRETO** 995/2000 Por El Que Se Fijan Objetivos De Calidad Para Determinadas Sustancias Contaminantes y Se Modifica El Reglamento De Dominio Público Hidráulico. Boletín Oficial Del Estado Número 147, Del 20 De Junio.
 249. Artículo 257.2 Reglamento Del Dominio Público Hidráulico
 250. Artículo 94 Texto Refundido De La Ley De Aguas (TRLA).
 251. Orden del 23 de diciembre de 1983. Artículo 7. Primer párrafo.
 252. Artículo 25 de la ley 7/1985, de 2 de abril, reguladora de las bases del régimen local.
 253. Artículo 100 .Texto refundido de la ley de aguas (TRLA).
 254. Transposición y Control De La Normativa Ambiental Comunitaria. Navarra: IVAP, 1997, ISBN: 84-7777-175-8
 255. Ley 22/1988 De Costas, De 28 De Julio.
 256. Reglamento De Costas Aprobado Por Real Decreto 1471/1989 De 1 De Diciembre y Modificado Por El Real Decreto 1112/1992, De 18 De Septiembre.
 257. Sentencia Del Tribunal Constitucional 110/1998. BOE De 19 De Junio De 1998.
 258. Reglamento Guía Del Uso y De Los Vertidos De Aguas Residuales Al Alcantarillado. DOGC Núm. 4059 Del 29 De Enero De 2004. Departamento De Política Territorial y Obras Públicas.
 259. La Rioja Ley 5/2000 Del 25 De Octubre De Saneamiento y Depuración.
 260. Comunidad de Madrid. Ley 10/1993 del 26 de octubre de vertidos industriales al sistema integral de saneamiento. BOCM nº 269 de 12 de noviembre de 1993. Modificado BOCM nº159 del 6 julio de 2005.
 261. Murcia, Decreto 16/1999 Del 22 De Abril Sobre Vertidos De Aguas Residuales Industriales Al Alcantarillado. BORMU nº 97 De 29 De Abril 1999.
 262. Decreto Foral De Navarra 55/1990 Del 15 De Marzo. BONA nº38, De 28 De Marzo De 1990.
 263. Asturias, Ley 5/2002 Del 3 De Junio. BOPA nº137, De 14 De Junio De 2002.
 264. Granada. BOP nº129 De 30 De Mayo De 2000.
 265. Ceuta. BOCCE nº 4461, De 16 De Septiembre De 2005.
 266. Ordenanza Municipal Del Servicio Público De Provisión y Saneamiento De Aguas De 27 De Enero De 1994. Boletín Oficial De La Provincia nº 63 De 15 De Marzo De 1994 y Modificado En El BOP nº 110 Del 8 De Mayo De 1999.
 267. Ley 16/2002 De Prevención y Control Integrados De La Contaminación y Vertidos De Aguas Residuales a Redes De Saneamiento.
 268. **Pourbaix M.** Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Oxford Pergamon, 1966.
 269. **G. Navarro, R. Acevedo, I. Escobar, A. Soto and M. Herane.** Resultados iniciales de síntesis y caracterización de Lepidocrocita y sus potenciales aplicaciones en la adsorción de especies contaminantes. http://cabierta.uchile.cl/revista/30/mantenedor/sub/educacion_1.pdf
 270. **Martín MI, Lopez FA, Pérez C, López-Delgado A, Alguacil FJ.** Adsorption of heavy metals from aqueous solutions with by-products of the steel-making industry. Journal of Chemistry Technology and Biotechnology. 2005, 80:1223-1229
 271. **Martín MI, Lopez FA, Pérez C, López-Delgado A, Alguacil FJ.** Posibilidades sobre el uso de residuos de la industria del acero en la eliminación de metales de efluentes líquidos. Revista de Metalurgia Madrid. 2004, 40:324-328.
 272. **Lopez FA, Martín MI, Pérez C, López-Delgado A, Alguacil FJ.** Removal of copper ions from aqueous solutions by a steel-making by-product. Water Research. 1997, 37:3883-3890

*Nuevo proceso de eliminación de recubrimientos de CrN depositados por PVD:
desarrollo, caracterización, aplicación industrial y tratamiento de los residuos generados*

TRABAJOS RELACIONADOS CON LA PRESENTE TESIS

PREMIOS

A.B. Cristóbal, J.J de Damborenea y A. Conde. PREMIO NACIONAL OBRA SOCIAL CAJAMADRID. ECOEJEMPLOS 2006, a la actuación medioambiental de iniciativa privada, por el trabajo:

“Nuevos tratamientos para el reciclaje de componentes y herramientas metálicas en el sector de los recubrimientos PVD”

PUBLICACIONES

- A. B. Cristóbal, A. Conde, J. Housden, T. Tate, R. Rodríguez, F. Montalá, and J. J. de Damborenea. **“Electrochemical stripping of hard ceramic coatings”**. Thin Solid Films. 484(2005)238- 244
- G.G. Fuentes, R. Rodríguez, J.C. Avelar-Batista, J. Housden, F. Montalá, L.J. Carreras, A.B. Cristóbal, J.J. Damborenea and T.J. Tate. **“Recent advances in the chromium nitride PVD process for forming and machining surface protection”**. Journal of Materials Processing Technology 167 (2005) 415–421.
- A. B. Cristóbal, A. Conde, J. Housden, T. Tate, R. Rodríguez, F. Montalá, y J. J. de Damborenea. **“Estudio para la recuperación de herramientas recubiertas con nitruro de cromo mediante ensayos galvanostáticos” or “Galvanostatic methods for stripping of CrN coatings”**. Revista de Metalurgia Madrid. 42 (2): 121-127 . 2006.
- A. Conde, C. Navas , A. B. Cristóbal, J. Housden y J. de Damborenea. **“Characterisation of corrosion and wear behaviour of nanoscaled e-beam PVD CrN coating”**. Surface & Coating Technology. 201(6) 2690-2695.
- A. Conde, A. B. Cristóbal, G. Fuentes, T. Tate, y J. de Damborenea. **“Surface analysis of electrochemically oxidised CrN coatings”**. Surface & Coating Technology. 201 (2006) 3588-3595.
- Revista de difusión industrial Autorevista: **“Innovación para neutralizar el cromo hexavalente”**. Febrero 2007. Pág.46-51.

CONGRESOS

- **2004 (15-17Junio)**. “Estabilidad electroquímica del CrN en medios con agentes oxidantes”, VIII Congreso Nacional de Materiales. Valencia. ISBN 84-9705-594-2. Pág. 1051-1057. Póster.
- **2004 (6- 9Septiembre)**. “Analysis of redox process on CrN by Cyclic Voltammetry”, Congreso Junior Euromat 2004. Lausanne (Suiza). Póster.
- **2005 (19-20 Octubre)**. "Estudio de multicapas Cr / Cr₂N de espesor nanométrico depositadas mediante magnetron sputtering sobre acero de herramientas". Resúmenes del congreso. X Tratermat. Sevilla. ISBN: 84-933135-1-3 Resumen Pág. 117. Póster
- **2005 (19-20 Octubre)** “Nuevos desarrollos para la eliminación de recubrimientos”. Resúmenes del congreso X Tratermat. Sevilla. ISBN: 84-933135-1-3 Resumen Pág.: 347.
- **2006 (20-22 Junio)** “Evaluación de la calidad de recubrimientos de Nitruro de cromo redepositados tras procesos de decapado”. IX Congreso Nacional de Materiales, Vigo” ISBN: 84-8158-322-7

**EL PRESENTE TRABAJO HA SIDO REALIZADO GRACIAS A LA FINANCIACIÓN
OBTENIDA DE LOS PROYECTOS
EUREKA Σ! 2949 CREST Y CAM GR/MAT/0716/2004**

**A.B. CRISTÓBAL QUIERE AGRADECER LA FINANCIACIÓN OTORGADA POR EL CSIC
BAJO EL PROGRAMA DE BECAS PREDOCTORALES I3P COFINANCIADAS POR EL
FONDO SOCIAL EUROPEO**